
UC-NRLF
B 4 433 679



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXLI.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

EINUNDZWANZIGSTER BAND.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTEINUNDVIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDSIEBENZEHNTER.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXLI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 24. *Januar* 1870.)

Nachweis zu den Figurentafeln.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz des Dr. Vogel, Bd. 140.

S. 451 Z. 16 v. u. mufs der Satz so heifsen:

Diese drei Momente — Distanz, Gesichtsfeld und Oeffnung — üben nun einen eigenthümlichen Einflufs auf den Charakter der Bilder aus; sie geben, selbst wenn das Instrument so construirt ist, dafs es, und das ist gewöhnlich das Ziel der Optiker — eine absolut richtige Centralprojection liefert, bei der alle Hauptstrahlen theoretisch als sich in einem Punkt kreuzend angenommen werden können, gewisse Abnormitäten in der Zeichnung, die usw.

Zum Aufsatz des Prof. Zirkel, Bd. 140.

S. 492 Z. 6 v. o. lies: makroskopisch statt: mikroskopisch.

1870. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLI.

I. *Calorimetrische Untersuchungen; von R. Bunsen.*

1. Das Eiscalorimeter.

Die bisher befolgten calorimetrischen Methoden bringen den Uebelstand mit sich, dafs man verhältnifsmäfsig grofse Mengen sowohl der Calorimeterflüssigkeit, als auch der zu untersuchenden Substanzen nöthig hat, um den bei den Messungen unvermeidlichen Wärmeverlust so weit zu verringern, dafs alle auf denselben bezüglichen Correctionen gegen die zu messende Wärmemenge klein werden. Bei der Bestimmung specifischer Wärmen ins Besondere nach den exacteren bisher üblichen Methoden wird man kaum auf befriedigende Resultate rechnen können, wenn das zu den Versuchen verwendbare Material weniger als 10 bis 40 Gramm beträgt. Seltnere Stoffe bis zu solchen Quantitäten in völliger Reinheit darzustellen, bietet aber oft kaum überwindliche Schwierigkeiten dar, und wohl nur aus diesem Grunde ist es begreiflich, dafs wir noch nicht einmal von allen bisher rein abgeschiedenen Elementen die specifische Wärme kennen, obwohl diese Bestimmungen zur Feststellung des Atomgewichts von fundamentaler Bedeutung sind.

Das im Nachstehenden beschriebene Instrument soll dazu dienen, diesem Uebelstande abzuhelfen. Dasselbe beruht auf dem Principe, die Menge des durch Wärmezuführung geschmolzenen Eises an der Volumenverminderung zu messen, welches dieses Eis bei der Schmelzung erleidet.

Das vor der Glasbläserlampe gefertigte Instrument Fig. 1 Taf. I. besteht aus dem innern Glasgefäfs *a*, welches die Gestalt einer gewöhnlichen Proberöhre besitzt und in den cylindrischen Glasbehälter *b* eingeschmolzen ist. Von diesem Behälter *b* geht das Glasrohr *c* aus, welches oben mit dem aufgekitteten eisernen Aufsatze *d* versehen ist. Das innere Gefäfs *a* ist von α bis μ, der äufsere Behälter *b* von β bis λ mit ausgekochtem Wasser, der übrige Theil des Behälters *b* sammt der Röhre *c* bis zu dem Niveau γ mit ausgekochtem Quecksilber angefüllt. Um das Instrument zum Gebrauche herzurichten, erzeugt man in dem Behälter *b* einen das ganze Gefäfs *a* umschliefsenden Eiscylinder, umgiebt darauf in einem grofsen Gefäfs den ganzen Apparat mit Schnee und dreht das calibrirte, mit feinem Siegellack in den Kork eingekittete Scalenrohr *s* durch das Quecksilber des Aufsatzes *d* in die Mündung der Röhre *c* sehr fest ein, wobei sich das Scalenrohr mit Quecksilber füllt. Damit man das Einpressen des Pfropfen ohne alle Gefahr für den etwas zerbrechlichen Apparat vornehmen kann, befestigt man das Instrument an einem schweren eisernen Halter mittelst einer Schraubzwinge, deren Backen den unteren Theil des eisernen Aufsatzes *d* fest umschliefsen.

Die Wärmemenge, welche ein Körper bei der Abkühlung von seiner Temperatur auf 0° C. abgiebt, bestimmt man dadurch, dafs man denselben in das Wasser des Gefäfses *a* fallen läfst und darauf das Gefäfs bei δ mit einem Kork verschliefst, um jeden Luftwechsel zu vermeiden. Handelt es sich um relative Messungen von Wärmemengen, wie bei der Bestimmung von specifischen Wärmen, so giebt die Anzahl der Scalentheile, um welche der Quecksilberfaden der Scale zurückgegangen ist, unmittelbar dieses Maafs. Sollen die Ablesungen in absolutes Maafs, z. B. in Gramme geschmolzenen Eises oder in Calorien, als deren Einheit im Folgenden stets die Wärmemenge angenommen ist, welche 1 Gramm Wasser von 0° C. aufnimmt, um sich auf 1° C. zu erhitzen, umgesetzt werden, so hat man die An-

gaben der Scale nur mit einer Constante zu multipliciren, die sich aus folgender Betrachtung ergiebt:

Ein im Scalenrohr gemessener Quecksilberfaden, der die Temperatur t hat und T nach der Calibrirungstabelle corrigirte Theilstriche einnimmt, wiege g Gramm. Es sey ferner das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° C. s_q, der Ausdehnungscoëfficient desselben α, so ist das Volumen v eines corrigirten Scalentheils in Cubikcentimetern gemessen

$$v = \frac{g(1+\alpha t)}{s_q T}.$$

Für das von mir benutzte Instrument ergiebt sich

$$g = 0{,}5326$$
$$\alpha = 0{,}0001815$$
$$t = 9^0 \text{ C.}$$
$$s_q = 13{,}596$$
$$T = 507{,}4$$

und daher

$$v = 0{,}00007733 \text{ Cubikcentim.} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Bezeichnet man mit s_e das specifische Gewicht des Eises bei 0° C., mit s_w das specifische Gewicht des Wassers bei derselben Temperatur, mit p das in Grammen ausgedrückte Gewicht geschmolzenen Eises, welches dem Volumen v, d. h. dem Ausschlage von einem Scalentheile entspricht, so ist

$$\frac{1}{\frac{1}{s_e} - \frac{1}{s_w}} = \frac{p}{v} \qquad \frac{p}{s_e} - \frac{p}{s_w} = v,$$

oder

$$\frac{v\, s_w\, s_e}{s_w - s_e} = p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Ueber das specifische Gewicht des Eises liegen viele Beobachtungen vor. Wie wenig dieselben aber unter einander übereinstimmen, zeigt folgende Zusammenstellung. Für s_e fand

Thomson	0,920
Heinrich	0,905
Osan	0,927
Royer und Dumas	0,950

Brunner	0,918
Plücker und Geisler	0,920
Kopp	0,908
Dufour	0,922 (Maximum)
Dufour	0,914 (Minimum).

Bei einer so geringen Uebereinstimmung dieser verschiedenen Beobachter schien es mir unvermeidlich, den zur Berechnung der Constante p erforderlichen Werth von s_e mit gröfserer Schärfe zu bestimmen, als es bisher möglich gewesen ist. Ich habe mich dazu folgenden Verfahrens bedient, bei welchem die Fehlerquellen, welche die bisherigen Bestimmungen unsicher gemacht haben, völlig beseitigt sind: Fig. 5. Taf. I. ist ein starkwandiges U-förmig gebogenes Rohr von schwerschmelzbarem Glase, das bei a zu einer dickwandigen Spitze ausgezogen ist. Dasselbe wird bis b_1 b mit Quecksilber gefüllt und beide Schenkel, wie es bei Barometern geschieht, gut ausgekocht. Man versieht die Spitze a mit einem Kautschukröhrchen und läfst durch dasselbe, indem man die Luft im Schenkel $a\,b$ etwas erwärmt und wieder abkühlt, luftfreies destillirtes Wasser über das Quecksilber bei b eintreten. Kocht man das eingetretene Wasser eine halbe Stunde lang und läfst man das Kautschukrohr c unter Wasser münden, welches in einem Becherglase ebenfalls fortwährend im Kochen erhalten wird, so füllt sich, sobald das Kochen bei b unterbrochen wird, der Raum $a\,b$ mit völlig luftfreiem Wasser vollständig an. Das Kautschukrohr c wird nun unter dem Wasser mit einem Glasstöpselchen verschlossen und die Spitze bei a abgeschmolzen, was sehr leicht und sicher ohne Löthrohr mit einer gewöhnlichen nichtleuchtenden Glasflamme gelingt, wenn man den Raum, wo die Röhre in die Spitze übergeht, so stark erwärmt, dafs er sich statt des Wassers mit Dampf erfüllt. Hat man den Apparat vor der Füllung mit Wasser gewogen und wiegt man ihn sammt der von Wasser befreiten Spitze nach der Füllung abermals, so erhält man das Gewicht des im Instrumente eingeschlossenen Wassers. Der offene Schenkel wird nun mit ausgekochtem Quecksilber

vollständig angefüllt und zwar, um das Anlegen von Luftbläschen an der Glaswand zu vermeiden, mittelst eines langen hohlen capillaren Glasfadens. Setzt man den Apparat an freier Luft einer unter 0° C. liegenden Temperatur aus, so bildet sich eine der Glasröhre entsprechende Eisröhre, die sich zuletzt stellenweise schliefst und noch ringsum von Eis umgebenes Wasser enthält. Beim Gefrieren dieser letzten Antheile Wasser wird das schon gebildete Eis einem sehr hohen Drucke ausgesetzt, der das specifische Gewicht desselben bedeutend ändern, ja selbst die achtzig Atmosphärendrucke aushaltende Glasröhre zersprengen kann. Um diesen Uebelstand zu beseitigen und die Eisbildung während ihrer ganzen Dauer unter demselben Drucke vor sich gehen zu lassen, genügt es einfach, das ganze Instrument in Sägemehl zu versenken und nur den oberen Theil bei *a* einer Lufttemperatur unter 0° C. auszusetzen, nachdem man zuvor, um den Einflufs der Ueberschmelzung zu beseitigen, bei *a* eine Eismasse durch starke Abkühlung erzeugt hat, die man durch Abschmelzen zu einem kleinen Körnchen sich verringern läfst. Das Gefrieren erfolgt dann sehr regelmäfsig von *a* nach *b* abwärts und kann sehr bequem dadurch regulirt werden, dafs man den das Wasser enthaltenden Schenkel nach Bedarf mehr und mehr aus dem Sägemehl hervorragen läfst. Der Eiscylinder zeigt an seiner Basis eine sehr regelmäfsige halbkugelförmige Höhlung, die unverändert fortschreitet, bis ihre Ränder das Quecksilber bei *b* berühren und die letzten Antheile des Wassers von oben nach unten gefroren sind. Sobald die Eisbildung beendigt ist, setzt man das Instrument noch einige Zeit einer Temperatur unter 0° C. aus, damit die letzten Spuren Wasser, welche sich bei *b* zwischen dem Quecksilber und der Glaswand befinden, gefrieren. Der gebildete völlig luftblasenfreie Eiscylinder gleicht an Klarheit und Durchsichtigkeit dem reinsten Krystallglase. Man verbindet jetzt den mit *B* in der Abbildung bezeichneten Apparattheil durch den gewaltsam eingeprefsten Kork *e* der Art mit dem offenen Schenkel des Apparates *A*, dafs sich zwischen Quecksilber

und Kork keine Spur von Luft befindet, wobei das verdrängte Quecksilber durch das Capillarrohr f in das bis g mit Quecksilber angefüllte Glasgefäfs abfliefst. Das Capillarrohr ist mit dem feinsten Siegellack in den glatten vollkommen porenfreien Kork eingekittet. Den Kork an das weitere Rohr, in welchem er steckt, ebenfalls mit Siegellack anzukitten, ist völlig überflüssig, da eine Verrückung desselben eben so wenig als eine elastische Nachwirkung zu befürchten ist, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe. Das so vorgerichtete Instrument wird in einem Zimmer von möglichst constanter Temperatur bis über den Kork von allen Seiten mit einer dicken Lage Schnee umgeben, die in einer Temperatur über 0° C. sich noch nicht mit flüssigem Wasser durchtränkt hat, sondern nur vollkommen backend geworden ist. Hat das ganze Instrument nach 6 bis 12 Stunden 0° C. angenommen, so wird das Quecksilbergefäfschen vom Kork h entfernt, mit dem darin befindlichen Quecksilber gewogen und, nachdem alles an dem Capillarrohr etwa hängen gebliebene Quecksilber sorgfältig entfernt ist, wieder an seine Stelle gebracht. Man entfernt darauf den Apparat aus der Schneehülle, schmilzt das Eis in demselben durch Strahlung einer in die Nähe gebrachten nicht leuchtenden Gasflamme und läfst ihn wieder wie anfangs mit Schnee umhüllt eine Temperatur von 0° C. annehmen. Das Quecksilbergefäfs wird nun abermals entfernt und gewogen. Was es mehr wiegt, als bei der ersten Wägung, ist das Gewicht des Quecksilbers, dessen auf 0° C. berechnetes Volumen die Volumenverminderung ausdrückt, welche der 0° C. warme Eiscylinder bei seiner Schmelzung zu Wasser von 0° C. erlitten hat.

Es sey

G_w das Gewicht des gefrornen Wassers,

G_q das Gewicht des bei der Eisschmelzung ausgetretenen Quecksilbers,

s_w das specifische Gewicht des Wassers bei 0° C.,

s_q das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° C.,

s_e das specifische Gewicht des Eises bei 0° C.,

so ist

$$\frac{G_q}{s_q} + \frac{G_w}{s_w} = \frac{G_w}{s_e}$$

also

$$\frac{s_w G^w}{G_w + \frac{s_w}{s_q} G_q} = s_e$$

Bei der grofsen Schärfe, welche die beschriebene Methode gewährt, schien es mir überflüssig mehr als drei Versuche anzustellen. Bei dem ersten gefror das Wasser zwischen — 3° C. und — 5° C., bei dem zweiten zwischen — 1° C. und — 3° C., bei dem dritten zwischen 0° C. und — 2° C. Es wurden folgende auf den luftleeren Raum reducirte Gewichte gefunden:

G_w = 14,1580 Gramm
1. Versuch G_q = 17,4400 »
2. Versuch G_q = 17,4624 »
3. Versuch G_q = 17,4757 »

setzt man ferner

s_w = 0,99988
s_q = 13,59600

so ergiebt sich für das specifische Gewicht des Eises s_e

1. Versuch 0,91682
2. Versuch 0,91673
3. Versuch 0,91667

Mittel der drei Versuche 0,91674.

Für die in Gleichung (2)

$$p = \frac{v\, s_e\, s_w}{s_w - s_e}.$$

vorkommenden Gröfsen hat man daher die Werthe

v = 0,00007733
s_e = 0,91674
s_w = 0,99988

und daraus

p = 0,00085257.

Das T corrigirten Theilstrichen der Scale entsprechende in Grammen ausgedrückte Gewicht geschmolzenen Eises e ist daher

$$e = 0{,}00085257\ T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Nennt man die latente Schmelzwärme des Wassers l, so entspricht *ein* Scalentheil $p\,l$ der oben definirten Wärmeeinheiten. Für die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge w, welche T Scalentheile anzeigen, hat man daher

$$w = p\,l\,T$$

oder, wenn man für l den weiter unten gefundenen Werth 80,025 setzt,

$$w = 0{,}068227\ T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Da der das Gefäfs a umgebende Eiscylinder vierzig bis fünfzig Gramm wiegt und man durchschnittlich bei jedem Versuch nur gegen 0,35 Gramm Eis, welche etwas mehr als vierhundert Scalentheilen entsprechen, zu schmelzen hat, so kann man mit ein und demselben Eiscylinder an 100 calorimetrische Bestimmungen ausführen und den ein für allemal vorgerichteten Apparat wochenlang benutzen, wenn man den Schnee, welcher das Instrument umgiebt, morgens und abends durch Nachfüllen erneuert.

Der Eiscylinder läfst sich leicht durch eine Vorrichtung erzeugen, die aus Fig. 2 Taf. I. ersichtlich ist: A ist eine Alkohol enthaltende, B eine leere Blechflasche, die beide in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee auf ungefähr — 20° C. abgekühlt sind. C stellt das innere Gefäfs a Fig. 1 Taf. I. vor, um welches der Eiscylinder entstehen soll. Saugt man an der Röhre a, so wird der erkaltete Alkohol des Gefäfses A durch das Gefäfs C in das Gefäfs B übergeführt; saugt man darauf in entgegengesetzter Richtung am Rohr b, so kehrt der Alkohol durch das Gefäfs C wieder in das Gefäfs A zurück. Durch abwechselndes Saugen bei a und b wird das Gefäfs C beliebig lange bis zu der Höhe α durch stets erneuerten abgekühlten Alkohol auf einer Temperatur von — 10° C. bis — 15° C. erhalten und die zu erzeugende Eishülle in der das Gefäfs C umgebenden in Fig. 1 Taf. I. mit b bezeichneten Wassermasse hergestellt. Ich habe diesem Eisbildungsapparate die Form Fig. 3 gegeben: Die *beiden* halbcylindrischen Blechgefäfse a und b, welche mit einander und mit der Röhre a, oben und unten

durch Röhren communiciren, entsprechen dem *einen* Gefäfs *A* der Fig. 2 Taf. I., die ganz analogen gegenüber befindlichen Blechgefäfse, deren äufseres mit *c* bezeichnet ist, entsprechen dem Gefäfse *B* der Fig. 2. Diese beiden aus den je zwei concentrischen Kammern nebst Röhre α_1 bestehenden Gefäfse haben, wie man sieht, eine sehr grofse Abkühlungsoberfläche und werden in ein und dieselbe Kältemischung eingesenkt. Die Anordnung des Röhrensystems Fig. 3, durch welches die Circulation des abgekühlten Alkohols vermittelt wird, ist dadurch leicht zu übersehen, dafs die entsprechenden Kautschukröhren mit denselben Buchstaben, wie in Fig. 2 bezeichnet sind. Das abwechselnde Hin- und Hersaugen des Alkohols wird durch den Wechselhahn *H* vermittelt, der durch den Kautschukschlauch *w* mit der Wasserluftpumpe in Verbindung steht. Bei der einen Stellung dieses Hahns communicirt der Schlauch *q* mit dem Saugrohr *w*, der Schlauch *p* aber mit der äufsern Luft; bei der anderen Stellung communicirt das Saugrohr *w* umgekehrt mit dem Schlauch *p*, und *q* mit der äufseren Luft. Die Erzeugung des Eiscylinders wird mittelst dieser Vorrichtung eine sehr einfache Operation: Man stellt den Abkühlungsapparat mit den daran befindlichen Kautschukschläuchen in die Kältemischung, verbindet *p* und *q* mit dem Wechselhahn *H*, *w* mit der Wasserluftpumpe, senkt den Kautschukpfropf mit den daran befindlichen Schläuchen *m* und *n* bei *C* in das innere Gefäfs des Instruments und steckt endlich die Schläuche *m* und *n* auf die entsprechenden Glasröhren des Abkühlungsapparates. Dreht man den Wechselhahn, nachdem man den Hahn der Wasserluftpumpe geöffnet hat, abweschelnd hin und her, so kann man den abgekühlten Alkoholstrom beliebig lange zur Erzeugung des Eiscylinders wirken lassen. Die Bildung des letzteren ist in dem frei im Zimmer stehenden Apparate sehr schön mit blofsem Auge oder mit einem Fernrohr zu beobachten und bietet nicht uninteressante Eigenthümlichkeiten dar. Die Temperatur des völlig luftfreien Wassers im äufseren Gefäfs *b* Fig. 1 sinkt allmählig, ohne dafs Gefrieren eintritt, weit unter

0° C. herab, während sich das Glasgefäfs äufserlich mit einer Eiskruste von niedergeschlagener Luftfeuchtigkeit bedeckt; selbst starke Erschütterungen vermögen diese Ueberschmelzung nicht aufzuheben. Ist die Temperatur endlich sehr tief gesunken, so tritt plötzlich Eisbildung ein, die sich in wenigen Secunden von λ bis μ fortpflanzt. Das ganze Gefäfs ist bis zu dieser unteren Gränze mit milchig trüben Eisblättchen und Nadeln erfüllt, die Wassermasse von μ bis zum Quecksilberniveau β dagegen nicht gefroren. Jetzt erst beginnt bei fortgesetzter Abkühlung die Bildung des Eiscylinders, den man so lange wachsen läfst, bis er eine Wandstärke von ungefähr 6 bis 10^{mm} erreicht hat. Der unterhalb μ befindliche Theil der sehr regelmäfsig gebildeten Eishülle erscheint völlig amorph, hell und durchsichtig, wie das reinste Krystallglas, der oberhalb μ befindliche bis λ reichende Theil zeigt sich getrübt und von einer der verworren grobfaserigen nicht unähnlichen Textur; hat das Instrument mehrere Tage zum Gebrauch bei 0° C. in Schnee gestanden, so ändert sich diese grobfaserige Textur vollkommen: Die Eismasse zwischen λ und μ besteht nun aus glatten gerundeten durchsichtigen Körnern von kugelförmigem Habitus; setzt man das Instrument nach langem Gebrauch der Zimmerwärme aus, so schmelzen die einzelnen Kugeln an ihrer Oberfläche ab, lösen sich dabei von dem benachbarten los und steigen in der Flüssigkeit empor; sie zeigen sich dabei bisweilen wie Hefenpilze aneinander gereiht.

Um die Vorgänge bei der Eisbildung zunächst nur, in so weit dieselben für den Gebrauch des Instruments in Betracht kommen, näher kennen zu lernen, wurde das mit einem Eiscylinder versehene sorgfältig mit Schnee umhüllte Calorimeter längere Zeit beobachtet. Dasselbe befand sich eben so, wie bei allen folgenden Versuchen, in einem grofsen irdenen Decantirbottich, aus dessen unterer Oeffnung das vom schmelzenden Schnee abtropfende Wasser stetig abfliefsen konnte, so dafs eine Berührung des unteren Theils des Instruments mit dem gebildeten Wasser nicht zu be-

fürchten war. Das Instrument umgiebt sich sehr bald mit einer zusammenhängenden Masse von Firneis. Hat sich nach 12 bis 15 Stunden durch äufsere Abschmelzung dieses Firneises ein erheblicher Zwischenraum an der Wand des Bottichs gebildet, so vergröfsert man diesen Zwischeraum mittelst eines spatelförmigen Holzstabes durch Abstreichen des locker zusammengebackenen Firneises, mit welchem man den unter dem Calorimeter entstandenen Zwischenraum vollstopft, und ersetzt den abgeschmolzenen Schnee durch neuen.

Der erste Versuch wurde mit frisch gefallenem Schnee angestellt, welcher von einer reinen Schneeunterlage abgehoben und vor jeder aus dem Erdboden stammenden Verunreinigung sorgfältig bewahrt war. Von diesem Schnee wurden einige Centner in einer reinen Holzkiste als Vorrath zum Nachfüllen bei den Versuchen aufbewahrt. Mit einem solchen Vorrath läfst sich das Calorimeter durch täglich zweimaliges Nachfüllen wochenlang im Gange erhalten, ohne dafs man den Eiscylinder zu erneuern braucht.

Während der ganzen Dauer der Beobachtungen, welche 5 Tage in Anspruch nahmen, war das vom Eiscylinder umgebene innere Gefäfs mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und das ganze Instrument mit Ausnahme der Scale allseitig von schmelzendem Schnee umgeben. Die Temperatur des Zimmers, in welchem die Beobachtungen angestellt wurden, variirte zwischen $0^{\circ},5$ C. und 6° C. In der folgenden Tabelle 1. sind die Beobachtungen zusammengestellt. Columne I enthält die Zeit der Beobachtungen in Stunden; Columne II giebt die Angaben der Calorimeterscale für diese Zeiten; die mit einem Sternchen bezeichneten sind die beobachteten Werthe, aus denen die übrigen durch Interpolation berechnet sind. Bis zur einunddreifsigsten Stunde wurde das aus dem Scalenrohr ausgetretene Quecksilber gewogen und die gefundenen Gewichte nach Gleichung (1) in Scalentheile umgesetzt. Columne III ist mit Hülfe der Gleichung (3) berechnet und giebt das in Gram-

men ausgedrückte Gewicht des vom Anfangspunkt der Zeit an im Instrumente gebildeten Eises.

Tabelle I.

I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
0	0,0	0,0	41	2739,8	2,3358	82	2810,5	2,3961
1	633,8	0,5404	42	2740,3	2,3363	83	2811,6	2,3971
2	1267,6	1,0807	43	2740,8	2,3367	84	2812,8	2,3981
3	1901,4 *	1,6211	44	2741,3	2,3371	85	2813,9	2,3990
4	2033,1	1,7334	45	2741,8 *	2,3376	86	2815,0	2,4000
5	2164,8	1,8456	46	2743,3 *	2,3389	87	2816,1	2,4009
6	2296,5	1,9579	47	2744,7	2,3401	88	2817,2	2,4018
7	2428,2 *	2,0702	48	2746,2 *	2,3413	89	2818,4	2,4029
8	2443,4	2,0832	49	2747,0	2,3420	90	2819,5	2,4038
9	2458,6	2,0961	50	2747,8	2,3427	91	2820,6*	2,4048
10	2473,8	2,1091	51	2748,6	2,3434	92	2822,2	2,4061
11	2489,0	2,1220	52	2749,4	2,3441	93	2823,9*	2,4076
12	2504,2 *	2,1350	53	2750,3 *	2,3448	94	2825,1	2,4086
13	2528,6	2,1558	54	2751,6 *	2,3460	95	2826,4	2,4097
14	2553,0	2,1766	55	2753,0 *	2,3471	96	2827,6*	2,4107
15	2577,4	2,1974	56	2754,4	2,3483	97	2828,9	2,4118
16	2601,8	2,2182	57	2755,8 *	2,3495	98	2830,2	2,4130
17	2626,2	2,2390	58	2758,0	2,3514	99	2831,6	2,4141
18	2650,6	2,2598	59	2760,2	2,3533	100	2832,9*	2,4152
19	2675,0	2,2806	60	2762,4	2,3551	101	2834,2	2,4164
20	2699,4	2,3014	61	2764,6	2,3570	102	2835,6	2,4176
21	2723,8 *	2,3222	62	2766,9	2,3590	103	2836,9*	2,4186
22	2724,8	2,3231	63	2769,1	2,3608	104	2837,6	2,4193
23	2725,8	2,3239	64	2771,3	2,3627	105	2838,3	2,4199
24	2726,8	2,3248	65	2773,5	2,3591	106	2839,0	2,4204
25	2727,8	2,3256	66	2775,7	2,3665	107	2839,7	2,4211
26	2728,8	2,3265	67	2777,9	2,3684	108	2840,4	2,4217
27	2729,8	2,3273	68	2780,9	2,3709	109	2841,1	2,4223
28	2730,8	2,3282	69	2783,9 *	2,3735	110	2841,8	2,4229
29	2731,8	2,3291	70	2786,2	2,3754	111	2842,5	2,4234
30	2732,8	2,3297	71	2788,5 *	2,3774	112	2843,2*	2,4240
31	2733,8	2,3307	72	2790,7	2,3793	113	2843,9	2,4246
32	2734,8	2,3316	73	2792,9	2,3811	114	2844,6*	2,4252
33	2735,8 *	2,3324	74	2795,0	2,3829	115	2844,6	2,4252
34	2736,3	2,3329	75	2797,1	2,3847	116	2844,6*	2,4252
35	2736,8	2,3333	76	2799,2	2,3865	117	2844,6	2,4252
36	2737,3	2,3337	77	2801,3 *	2,3883	118	2844,6*	2,4252
37	2737,7	2,3342	78	2803,2	2,3899	119	2844,6	2,4252
38	2738,3	2,3346	79	2805,2 *	2,3916	120	2844,6*	2,4252
39	2738,8	2,3350	80	2807,3	2,3934			
40	2739,3	2,3354	81	2809,4 *	2,3952			

Die Tabelle zeigt, dafs von dem im Calorimeter enthalen Wasser bei der Temperatur des schmelzenden Schnees

in den ersten 7 Stunden etwa 2 Gramm Wasser gefroren, dafs diefs Gefrieren bei der Temperatur des schmelzenden Schnees 114 Stunden in abnehmendem Verhältnifs fortdauerte und dafs nach dieser langen Zeit eine Periode eintrat, wo das Wasser bei der Temperatur des schmelzenden Schnees nicht mehr gefror. Die unverhältnifsmäfsig grofse Eisbildung zu Anfang des Versuchs rührt offenbar von der niedrigen Temperatur her, welche der bei — 15° bis — 20° gebildete Eiscylinder ursprünglich besitzt, wie folgende Betrachtung zeigt: Macht man die Annahme, dafs die im Verlaufe der ersten 7 Stunden gebildete Eismenge g durch den Wärmeverlust entstand, welchen das Wasser erlitt, um den Eiscylinder von $-t^0$ auf 0^0 zu erwärmen, so ergiebt sich die mittlere Temperatur, welchen der Eiscylinder gehabt haben mufs, um jenes Gewicht Eis zu erzeugen, aus der Gleichung:

$$t = -\frac{lg}{s_w G}$$

worin l die Schmelzwärme des Wassers, s_w die specifische Wärme des Eises und G das Gewicht des auf t^0 abgekühlten Eiscylinders bedeutet. In dieser Gleichung ist nur G unbekannt. Um G zu bestimmen, wurde nach Beendigung der Versuchsreihe Tab. I. das offene Ende des Scalenrohrs in ein mit Quecksilber angefülltes gewogenes Gefäfschen getaucht und, nachdem der Eiscylinder geschmolzen und das Instrument wieder auf 0° C. gebracht war, der Gewichtsverlust G_1 des Quecksilbergefäfschens bestimmt. Das gesuchte Gewicht des Eiscylinders ist

$$G = \frac{G_1 p}{s_q v},$$

wo s_q das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° C., p das einem Theilstriche des Instruments entsprechende Gewicht geschmolzenen Eises (Gleichung 3.), v den Rauminhalt eines Scalentheils (Gleichung 1.) bedeutet. Die Werthe der in dieser und der vorhergehenden Gleichung vorkommenden Gröfsen sind:

$l = 80{,}03$
$s_q = 13{,}596$
$s_w = 0{,}48$
$g = 2{,}13$ Grm.
$G = 61{,}227$ Grm.
$p = 0{,}0008526$ Grm.
$v_1 = 0{,}00007733$ Cubikcentim.

Durch Substitution derselben in die Gleichungen ergiebt sich für das Gewicht des bei den Beobachtungen benutzten Eiscylinders

$$G = 49{,}65 \text{ Grm.}$$

und für die Temperatur desselben

$$t = -6^0{,}95 \text{ C.}$$

Der bei einer Temperatur von mindestens — 15° C. erzeugte Eiscylinder brauchte daher bei dem Einsetzen des Instruments in Schnee nur noch eine Temperatur von — 7° C. gehabt zu haben, um bei seiner Erwärmung auf 0° C. die durch die Beobachtung in den ersten 7 Stunden gefundene Eisbildung zu veranlassen. Da aus den weiter unten mitgetheilten Bestimmungen specifischer Wärmen sich schliefsen läfst, dafs eine Zeit von 7 Stunden viel mehr als hinreichend ist, eine Temperaturdifferenz von 7° C. im Instrumente auszugleichen, so mufs die aus der Tabelle I. ersichtliche mehr als 100 Stunden lang andauernde Eisbildung einer andern, als der betrachteten Ursache zugeschrieben werden. Ohne schon hier näher darauf einzugehen, ob diese Ursache in dem Luftgehalt des Schneewassers wie C. Schultz [1]) annimmt, zu suchen sey, oder ob die Umwandlung des Schnees in Firneis dabei eine Rolle spiele, mag es genügen, zunächst nur einige die Schmelzpunkterniedrigung des Eises bedingende Einflüsse hervorzuheben, die bei dem Gebrauch des Eiscalorimeters ganz besondere Beachtung verdienen. Durchtränkt man den reinen das Instrument umgebenden Schnee mit so viel ausgekochtem Wasser oder zuvor mit Luft geschütteltem destillirten Wasser von 0° C. als nach dem Abtropfen darin hängen

1) Diese Ann. CXXXVII, S. 253.

bleibt, so findet, wenigstens in den ersten 12 Stunden, während deren die Beobachtungen nur fortgesetzt wurden, kein Gefrieren, sondern eine solche Eisschmelzung im Instrument statt, dafs es unter diesen Umständen zu Beobachtungen völlig unbrauchbar seyn würde. Auf der anderen Seite bedingt die geringste Verunreinigung des Schnees einen so grofsen stetigen Eisansatz am Eiscylinder, dafs der Quecksilberfaden der Scale oft um mehrere Scalentheile in einer Minute vorrückt. Schnee, der nur Spuren von Salzen aus dem Erdboden oder von thierischen oder vegetabilischen Unreinigkeiten des Strafsenpflasters eingesogen hat, zeigt diese Schmelzpunktserniedrigung in auffallendster Weise. Flufseis von solcher Reinheit, dafs das davon abschmelzende Wasser durch Chlorbaryum und Silberlösung erst nach längerer Zeit eine kaum bemerkbare Trübung zeigt, erzeugte im Instrumente während dreier Tage zwei Gramm Eis. Nach diesen Beobachtungen ist es einleuchtend, dafs man bei den Versuchen nur den reinsten Schnee verwenden darf. Auch ist es vortheilhaft, in einem Zimmer zu experimentiren, dessen Temperatur nicht allzuhoch über 0^0 C. liegt und die Beobachtungen nicht eher zu beginnen, als bis die Eisbildung am Eiscylinder nicht mehr als einige Scalentheile in der Stunde beträgt. Vor Allem aber ist sorgfältig darauf zu sehen, dafs sich, bevor man das Instrument im Schnee eine constante Temperatur annehmen läfst, zwischen den Glaswandungen und dem anliegenden Eiscylinder eine kleine Wasserschicht durch Schmelzung gebildet hat, damit ungleiche Spannungen und daraus folgende elastische Nachwirkungen vermieden werden.

Am Wesentlichsten aber hängt die Schärfe der Beobachtungen von der Sorgfalt ab, welche man bei der ursprünglichen Anfertigung des Instruments auf die völlige Beseitigung der vom Wasser und Quecksilber absorbirten Luft verwendet. Man erreicht diefs auf folgende Weise: Das zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser gefüllte Instrument wird, mit der Mündung nach unten gekehrt, an einem Halterarm befestigt, die noch nicht mit Eisenfassung ver-

sehene Mündung der Röhre *c* Fig. 1. in Wasser, welches in einem Becherglase in stetem Kochen erhalten wird, eingesenkt und das im Instrument bis β reichende Wasser so lange im Kochen erhalten, bis es auf $\frac{1}{3}$ verdampft ist. Entfernt man die zum Erhitzen des Apparates dienende Lampe, so füllt sich derselbe von selbst mit luftfreiem Wasser. Man läfst denselben erkalten und füllt ihn, nachdem er, wie in der Zeichnung, aufrecht gestellt ist, bis zur Höhe β mit so viel frisch ausgekochtem Quecksilber an, dafs das Quecksilberniveau im Gefäfs *b* und dem Rohr *c* ungefähr gleich hoch steht. Das Wasser wird jetzt aus dem Rohr *c* durch einen Heber gröfstentheils entfernt, das Rohr mittelst der Wasserluftpumpe durch einen entwässerten Luftstrom von aller Feuchtigkeit befreit und nun erst die Eisenfassung *d* mit dem feinsten Siegellack so aufgekittet, dafs das Rohr *c* etwas über den innern Boden derselben hervorsteht, damit später der Pfropf der Scale in der Mündung des Glasrohrs *c* selbst und nicht in der Eisenfassung sich befinde. Das letzte Einfüllen des ausgekochten Quecksilbers bis zum Niveau γ geschieht, um alle Luftblasen an der Röhrenwand zu vermeiden, mit Hülfe eines hohlen capillaren Glasfadens.

Um bei jedem Versuch den Quecksilberfaden auf einen der Anfangstheilstriche der Scale einzustellen, genügt es, den Kork des Scalenrohrs etwas tiefer in das Quecksilberrohr *c* Fig. 1 mit einer drehenden Bewegung herabzupressen. Hat der Faden dabei den Anfang der Scale überschritten, so senkt man ein kleines, in der Hand oder unter der Zunge erwärmtes, an einem Faden befestigtes Messinggewichtchen in die Flüssigkeit *a* Fig. 1. Wiegt das Messinggewichtchen g Gramm, ist seine Temperatur t, seine specifische Wärme s_m, die latente Schmelzwärme des Wassers l, und bezeichnet man mit p das aus Gleichung (2) bekannte Gewicht geschmolzenen Eises, welches dem Ausschlage von einem Scalentheile entspricht, so beträgt der durch das Messinggewicht g bewirkte Ausschlag

$$\frac{s_m t g}{l p}$$

Scalentheile. Setzt man

$$t = 37^0 \text{ C.}$$
$$s_m = 0{,}0939$$
$$l = 80{,}03$$
$$p = 0{,}000853$$

und für g der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 ... Gramm, so erhält man für diese Gewichte folgende in runden Zahlen ausgedrückte Rückgänge des Quecksilberfadens

0,1	Gramm	5	Scalentheile
0,2	»	10	»
0,4	»	20	»
0,6	»	30	»
0,8	»	40	»
1,0	»	50	»

Je nachdem man eins dieser zuvor unter der Zunge erwärmten Messinggewichte eintaucht, kann man den Quecksilberfaden um die gewünschte Strecke zurückgehen lassen. Die den kleinen nur auf 37° C. erwärmten Gewichten entsprechenden Ausschläge sind ganz geeignet eine Vorstellung von der aufserordentlichen Empfindlichkeit des Instruments zu geben. Die Temperaturerhöhung, welche 0,4 Gramm Messing von 37° C. beim Eintauchen in die etwa 20 Gramm betragende Wassermasse des Instruments hervorbringt, würde den Quecksilberfaden eines hunderttheiligen Thermometers nur um 0°,07 C. verrücken, den des beschriebenen Calorimeters dagegen um 20 Scalentheile, deren jeder bei dem benutzten Instrumente ein Millimeter lang war.

In Beziehung auf die Ablesungen an der Scale ist noch zu bemerken, dafs man vor jeder am besten mit dem Fernrohr ausgeführten Beobachtung das Scalenrohr, besonders wenn dasselbe sehr eng ist, durch wiederholtes Aufklopfen gelinde erschüttern mufs, bis der Capillarwiderstand überwunden ist und der Quecksilberfaden bei weiterem Aufklopfen nicht mehr zurückweicht.

Tabelle I. zeigt schon, dafs der Quecksilberfaden des Instruments meistens nicht völlig stationär ist. Die Verrückung, welche 1 bis 3 Theilstriche in der Stunde, sowohl im po-

sitiven, als im negativen Sinne betragen kann, ist, wie man sich beim Gebrauch des Calorimeters leicht überzeugt, der Zeit nahezu proportional. Man eliminirt den kleinen dadurch herbeigeführten Fehler auf folgende Weise: Sobald man sieht, dafs das Instrument hinlänglich stationär geworden ist, notirt man von 30 zu 30 Minuten den Stand des Quecksilberfadens. Beträgt die Verrückung des letzteren in m_o Minuten τ_o Scalentheile, so ist die fremden Einflüssen zuzuschreibende Verrückung für eine Minute

$$\frac{\tau_o}{m_o}.$$

Man beobachtet jetzt die Zeit M_o und den Stand des Quecksilberfadens Q_o in dem Augenblick, wo man die zu untersuchende Substanz aus dem Erhitzungsgefäfs f Fig. 4 Taf. I. in das Calorimetergefäfs a Fig. 1 fallen läfst und wiederhohlt beide Beobachtungen eine Stunde später, wobei sich weiter M_1 und Q_1 ergiebt; endlich bestimmt man noch einmal wie zu Anfang des Versuchs die von der zu messenden Wärme unabhängige Verrückung des Quecksilberfadens.

$$\frac{\tau_1}{m_1}.$$

Die von den Versuchen unabhängige mittlere Verrückung des Quecksilberfadens beträgt dann in einer Minute

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_o}{m_o}+\frac{\tau_1}{m_1}\right)$$

und während der ganzen Dauer des Versuchs

$$\left(M_1 - M_o\right)\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_o}{m_o}+\frac{\tau_1}{m_2}\right)$$

Scalentheile. Dieser Werth ist dem bei dem Versuch beobachteten Ausschlage des Quecksilberfadens $Q_o - Q_1$ als Correction hinzuzufügen und zwar mit negativem Vorzeichen, wenn die vom Versuch unabhängige Verrückung im Sinne der Eisschmelzung stattfand, für den entgegengesetzten Fall mit positivem Vorzeichen. Für den die zu messende Wärmemenge entsprechenden Ausschlag T erhält man daher die Gleichung

$$T = (Q_0 - Q_1) + (M_1 - M_0)\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1}\right) \quad . \quad (5),$$

wobei kaum bemerkt zu werden braucht, dafs den directen Ablesungen die denselben entsprechenden Werthe der Calibrirungstabelle zu substituiren sind.

2. Bestimmung der specifischen Wärme.

Um die specifische Wärme einer Substanz zu ermitteln, ist es am einfachsten die Wärmemenge in Scalentheilen ein für allemal zu bestimmen, welche *ein* Gramm Wasser bei seiner Abkühlung von 1° C. auf 0° C. abgiebt und durch den gefundenen Werth W_w die in demselben Maafse gemessene Wärmemenge W, welche *ein* Gramm der zu untersuchenden Substanz für dieselbe Temperaturdifferenz verliert, zu dividiren. Ist das Gewicht der Substanz G, ihre Temperatur t, die Zahl der corrigirten Theilstriche, um welche der Quecksilberfaden der Scale fortgerückt T, so ergiebt sich die gesuchte specifische Wärme S aus der Gleichung:

$$S = \frac{T}{W_w G t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

wo für t die Siedetemperatur des Wassers zu nehmen, welche dem während des Versuchs herrschenden Barometerstande entspricht.

Um Substanzen die constante Temperatur t zu ertheilen, bedient man sich des Apparates Fig. 4 Taf. I., der im Mafsstabe von $\frac{1}{6}$ seiner wirklichen Gröfse abgebildet ist. Das mit einem Wasserstandsmesser versehene Blechgefäfs A enthält so viel Wasser, dafs man mittelst der darunter befindlichen kleinen Gaslampe einen 12 Stunden lang anhaltenden Dampfstrom erzeugen kann. Der Dampfstrom tritt durch das Kautschuckrohr a und das äufsere Glasgefäfs B in das mit einem gewöhnlichen Kühlapparat in Verbindung stehende Kautschuckrohr b. Im Innern des mit stets erneuertem Dampfe erfüllten Gefäfses B befindet sich das Erhitzungsgefäfs f in der Form eines gewöhnlichen dünnwandigen Probirglases, dessen obere Oeffnung nicht erweitert, sondern

etwas verengt und scharf abgeschnitten ist. Die Oeffnung ragt einige Millimeter über den Kautschuckpropfen, der das äufsere Gefäfs *B* verschliefst, hervor. Hat der zu erwärmende Körper in dem innern allseitig von Dampf umströmten Gefäfse *f* ungefähr eine Stunde verweilt, so bringt man den ganzen an dem Korkringe *n* gehaltenen, von Dampf durchströmten Apparat mit der noch verschlossen gehaltenen Mündung *p* an die noch ebenfalls verschlossene Mündung *ò* Fig. 1 Taf. I. des vom Schnee umgebenen Calorimeters, entfernt rasch die verschliefsenden Stöpsel, indem man fast gleichzeitig durch Aufrichten des Erhitzungsapparates *B* den erwärmten Körper in das Wasser *a* Fig. 1 fallen läfst. Die Zeit des Herabfallens beträgt nur einen sehr kleinen Bruchtheil einer Secunde, so dafs die Abkühlung während derselben als verschwindend klein betrachtet werden kann.

Am Boden des innern Gefäfses *a* Fig. 1 befindet sich ein kleiner lockerer völlig benetzter Baumwollenpfropf, der, um am Aufsteigen verhindert zu seyn, um einen aufgewundenen Platindraht gewickelt ist. Diese Baumwolle hat einen doppelten Zweck: einmal verhindert sie, dafs das Glasgefäfs beim Hineinfallen specifisch schwerer Körper beschädigt wird; dann aber dient dieselbe auch dazu, die Substanzen, welche zu dem Versuche gedient haben, wieder aus dem Apparate zu entfernen. Man bohrt zu diesem Zwecke einen an der Spitze passend umgebogenen Draht in die Baumwolle, zieht mit derselben den auf ihr liegenden Körper bis zur Röhrenmündung empor, entfernt denselben und bringt die Baumwolle, ohne sie aus dem Gefäfs zu entfernen, mittelst des Drahtes wieder an ihre ursprüngliche Stelle.

Der Hauptvortheil, welchen das beschriebene Instrument, abgesehen von seiner grofsen Empfindlichkeit, vor allen andern calorimetrischen Vorrichtungen gewährt, besteht darin, dafs die ganze Wärme, welche der erhitzte Körper abgiebt, ohne allen Verlust zur Eisschmelzung verwandt wird: Das Gewicht der Substanzen, welche ihre Wärme an das auf 0° C. abgekühlte Wasser des Gefäfses *a* Fig. 1 Taf. I abgeben, ist nämlich gegen das Gewicht dieses Wassers so gering,

dafs die Temperatur niemals bis auf 4^0 C. steigen kann. Da das Wasser bei dieser Temperatur ein Dichtigkeitsmaximum hat, so kann die am Boden des Gefäfses *a* sich erwärmende Flüssigkeit niemals aufsteigen und wird vor jedem nicht zur Eisschmelzung verwandten Wärmeverlust durch eine darüber ruhende hohe Wassersäule von 0^0 C. geschützt, deren Leitungsfähigkeit für die Wärme verschwindend klein ist. Man beobachtet diesen Vorgang sehr schön an dem Eiscylinder, wenn man denselben zu 30 bis 40 Versuchen benutzt hat. Es findet sich dann im Eise nur ganz unten am Boden um die Wölbung des Gefäfses *a* ein mit Wasser gefüllter Hohlraum ausgeschmolzen, der die sehr regelmäfsige Gestalt einer kleinen Digerirflasche besitzt, während der Eiscylinder in der ganzen darüber befindlichen Höhe völlig unversehrt erscheint.

Das Gewicht der zu untersuchenden Substanz braucht je nach der Gröfse der zu erwartenden specifischen Wärme nicht mehr als 0,3 Gramm bis höchstens 4 Gramm zu betragen. Ist die Substanz flüssig oder erleidet sie bei Zutritt von Luft oder Wasser eine Veränderung, so umschliefst man sie, in ähnlicher Weise wie es bei organischen Analysen geschieht, mit einer möglichst leichten Glashülle, deren Gewicht bei der Wägung der Substanz mitbestimmt wird. Schwimmt der Körper für sich oder mit der ihn umschliefsenden Glashülle auf Wasser, so belastet man ihn noch mit einer aufgesteckten ebenfalls gewogenen Spirale von Platindraht, die schwer genug ist, um das Untersinken zu bewirken. Noch zweckmäfsiger vielleicht würde man für alle Fälle ein leichtes gut verschliefsbares Platingefäfschen anwenden. Die Wärmemenge, welche Glashülle und Platinspirale abgeben, zieht man auf folgende Weise in Rechnung: Nennt man G_g das Gewicht der Glashülle, t ihre Temperatur und W_g die in Scalentheilen gemessene Wärmemenge, welche 1 Gramm des Glases der Hülle bei der Abkühlung von 1^0 C. auf 0^0 C. abgiebt und bezeichnet man dieselben Gröfsen für Platin mit G_p t und W_p, so geht die Gleichung (6) über in

$$S = \frac{\frac{T}{t} - (W_g G_g + W_p G_p)}{W_s G} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Es sind zunächst die Constanten W_g, W_p und W_s ein für allemal zu bestimmen. W_p ergiebt sich mit Hülfe der Gleichung

$$W_p = \frac{T}{Gt}$$

aus folgenden Beobachtungen, bei denen G das zum Versuch benutzte Gewicht Platin bedeutet:

$$T = 215{,}6.$$
$$t = 100^0{,}0 \text{ C.}$$
$$G = 4{,}5942 \text{ Gramm}$$
woraus: $W_p = 0{,}4692.$

W_g wurde mittelst derselben Gleichung berechnet aus folgenden mit zwei Glassorten angestellten Beobachtungen, bei denen das zu den Versuchen benutzte Gewicht Glas mit G bezeichnet ist und die Elemente zur Bestimmung von T nach Gleichung (5) mit angegeben sind.

Tabelle 2.

		Glassorte I	Glassorte II	
		Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.
Gewicht des Glases	G	0,5706 Grm.	1,0114 Grm.	1,4319 Grm.
Temperatur des Glases	t	99°,74 C.	99°,474 C.	99°,474 C.
Dauer des Versuches	$M_1 - M_0$	29′	87′	56′
Scalengang vor d. Vers.	$\frac{\tau_0}{m_0}$	− 0,1	0,0	+ 0,005
Scalengang nach d. Vers.	$\frac{\tau_1}{m_1}$	− 0,1	0,0	+ 0,014
Scalenausschlag	$Q_0 - Q_1$	159,1	287,9	410,4

Für die erste Glassorte ist

$$W_g = 2{,}7446\,;$$

für die zweite

$$W_g = 2{,}8616$$
$$W_g = 2{,}8777$$
Mittel 2,8697.

W_w erhält man aus folgenden zwei Versuchen durch die Gleichung

$$W_w = \frac{\frac{T}{t} - (W_g G_g + W_p G_p)}{G}.$$

Tabelle 3.

		Versuch 1.	Versuch 2.
Gewicht des Wassers	G	0,3333	0,3333
Gewicht der Glashülle	G_g	0,2223	0,2223
Gewicht der Platinbelastung	G_p	0,5230	0,5230
Erhitzungstemperatur	t	99°,474 C.	99,474
Dauer des Versuchs	$M_1 - M_0$	76′	86′
Scalengang vor dem Versuch	$\frac{\tau_0}{m_0}$	0,0	+ 0,067
Scalengang nach dem Versuch	$\frac{\tau_1}{m_1}$	0,0	+ 0,064
Beobachtete Scalentheile	$Q_0 - Q_1$	573,9	568,1
Constanten		$W_p = 0,4692$;	$W_g = 2,870$

Die Rechnung giebt

aus Versuch 1: $W_w = 14,660$
aus Versuch 2: $W_w = 14,654$
im Mittel $W_w = 14,657$.

Zur Erläuterung der beschriebenen Methode lasse ich hier die Resultate einiger Bestimmungen von chemisch reinen Substanzen folgen, deren specifische Wärme nach der bisher üblichen Mischungsmethode mit grofser Genauigkeit bestimmt ist. Die Beobachtungselemente dieser Versuche finden sich in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt, deren Buchstabenbezeichnung sich auf Gleichung (5) und (7) beziehen.

Tabelle 4.

Untersuchte Substanzen		Silber, gegossen	Zink, gegossen	Antimon, gegossen	Cadmium, gegossen	Stangenschwefel, sehr alt
Gewicht der Substanz	G	3,6320	2,5150	3,8575	1,8675	1,0708
Gewicht der Glashülle	G_g	0	0	0	0	0
Gewicht der Platinbelastung	G_p	0	0	0	0	0
Erhitzungstemperatur	t	100°,00 C.	99°,80 C.	99°,80 C.	99°,80 C.	100°,00 C.
Dauer des Versuchs	$M_1 - M_0$	60′	60′	64′	63′	55′
Scalengang vor dem Versuch	$\frac{\tau_0}{m_0}$	0	0	0	0	0
Scalengang nach dem Versuch	$\frac{\tau_1}{m_1}$	0	0	0	0	0
Scalenausschlag	$Q_0 - Q_1$	297,7	343,8	279,5	146,7	268,8
Constante	$W = 14,657$					

In folgender Tabelle 5 finden sich die aus diesen Werthen berechneten specifischen Wärmen neben den von Regnault nach der Mischungsmethode gefundenen.

Tabelle 5.

Substanzen	Eiscalorimeter a	Nach Regnault b	a — b
Wasser	1,0000	1,0000	—
Silber	0,0559	0,0570	— 0,0011
Zink	0,0935	0,0956	— 0,0021
Antimon	0,0495	0,0508	— 0,0014
Cadmium	0,0548	0,0567	— 0,0019
Schwefel	0,1712	0,1764	— 0,0052

Man sieht, dafs die mit dem Eiscalorimeter ermittelten Werthe mit den von Regnault mittelst der Mischungsmethode erhaltenen sehr nahe übereinstimmen, aber stets etwas kleiner gefunden wurden. Ob diese constante Abweichung in der Verschiedenheit der befolgten Methoden ihren Grund hat, läfst sich aus diesen wenigen Versuchen um so weniger entscheiden, als diese Versuche zwar mit Vermeidung aller erheblichen Fehlerquellen, aber ohne besondere Sorgfalt, während mich gleichzeitig andere Arbeiten beschäftigten, angestellt sind.

Folgende Tabelle 6 enthält Versuche mit einigen reinen Elementen, deren specifische Wärme bisher noch nicht bestimmt werden konnte. Die daraus berechneten specifischen Wärmen und Atomwärmen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Untersuchte Substanz		Indium	Indium	Ruthenium	Calcium	Calcium	Allotropisches Zinn	Zinn, gegossen,
Gewicht der Substanz	G	1,1514	1,1514	1,7927	0,2823	0,2823	2,2394	3,0017
Gewicht der Glashülle	G_g	0	0	0,3287	0,6683	0,6683	0,3953	0
Gewicht der Platinbelastung	G_p	0	0	0,4239	0,4239	0,4239	0	0
Erhitzungstemperatur	t	99°,82 C.	99°,82 C.	99°,60 C.	99°,78 C.	99°,78 C.	99°,786 C.	99°,606 C.
Dauer des Versuchs	$M_1 - M_0$	46'	47'	106'	65'	76'	66'	65'
Scalengang vor dem Versuch	$\frac{\tau_0}{m_0}$	— 0,130	— 0,063	— 0,160	— 0,090	— 0,052	— 0,120	0,090
Scalengang nach dem Versuch	$\frac{\tau_1}{m_1}$	— 0,020	— 0,037	— 0,110	— 0,130	— 0,076	— 0,16	0,13
Scalenausschlag	$Q_0 - Q_1$	100,2	97,5	276,8	280,2	277,3	296,0	252,1
Constanten		$W_g = 2,745$;	$W_p = 0,4692$;	$W_w = 14,657$.				

Tabelle 7.

Elemente	Specifische Wärme a	Atom-Gewicht b	Atom-Wärme $a \times b$
Ruthenium	0,0611	52,0	3,18
Calcium	0,1722	20,0	3,44
Calcium	0,1686	20,0	3,37
Allotropisches Zinn	0,0545	58,8	3,21
gegossenes Zinn	0,0559	58,8	3,29
Indium	0,0574	37,8	2,17
Indium	0,0565	37,8	2,13

In Beziehung auf das zu diesen Versuchen verwandte Material und die mit demselben erhaltenen Resultate ist Folgendes zu bemerken: Das Ruthenium war aus völlig osmiumfreien sogenannten eisernen Rückständen der Petersburger Münze dargestellt. Es diente dazu das graue Pulver, welches nach dem Aufschliefsen dieses Materials mit Chlorbaryum in einem Chlorstrom hinterbleibt und durch Schmelzen mit Kalihydrat eine reichliche Menge ruthensaures Kali giebt. Das aus diesem Salze durch fractionirte Fällung mit Kohlensäure niedergeschlagene Oxyd wurde durch Salzsäure in Chlorid verwandelt, die wässerige Lösung des letzteren mit Wasserstoffgas gefällt und das aus glänzenden Blättern bestehende Metall, um jede Spur von Oxyd daraus zu entfernen, noch einmal in einem Wasserstoffstrom geglüht. Es erwies sich bei der Prüfung frei von allen übrigen Platinmetallen. Die für dasselbe gefundene specifische Wärme stimmt, wie zu erwarten stand, mit dem bisher angenommenen Atomgewicht.

Das Calcium war durch Elektrolyse aus geschmolzenem Chlorcalcium reducirt. Es bildete kleine blafsgoldgelbe stark metallglänzende Kügelchen, die an der Luft sehr schnell grau anlaufen. Vor dem Einschliefsen in die Glashülle wurde dasselbe in einer Atmosphäre von trockner Kohlensäure blank geschabt. Bei der Prüfung erwies es sich fast ganz

rein. Aus dem gefundenen Atomvolum kann man schliefsen, dafs das bisher angenommene Atomgewicht $Ca = 20$ das richtige ist und *nicht*, wie es bei den Atomgewichten der Alkalimetalle nöthig geworden, halbirt werden mufs.

Unter allotropischem Zinn ist die sonderbare Modification dieses Metalles verstanden, welche sich aus gewöhnlichem Zinn bei lange anhaltenden sehr niedrigen Temperaturen zu bilden scheint. Das untersuchte Stück rührte von der grofsen wärend einer ungewöhnlich langen und strengen Winterkälte veränderten Metallmasse her, an welcher Fritsche diese auffallende von ihm zuerst beschriebene Allotropie beobachtet hat. Die Masse bestand aus einem Haufwerk nach einer Richtung locker zusammenhängender unbestimmt eckiger Stängelchen, die schon bei schwachem Druck zerbröckeln. Diefs Zinn besitzt, wie ich mich überzeugt habe, einen hohen Grad von Reinheit, enthält keine Spur von Antimon oder Arsenik und löst sich vollständig in dreifach Schwefelkalium ohne Hinterlassung von basischen Schwefelmetallen. Die Stängelchen, aus denen es besteht, sind nicht spröde, sondern ductil wie gewöhnliches Zinn. Das untersuchte, nicht allotropische Metall, war durch Umschmelzen des allotropischen erhalten. Beide Modificationen führen nahezu auf dieselbe specifische Wärme.

Das benutzte Indium zeigte sich völlig frei von Zinn, Cadmium und Eisen. Mit Salpetersäure oxydirt und mit Schwefelsäure abgedampft, hinterliefs es beim Auflösen in Alkohol keine Spur von schwefelsaurem Bleioxyd. 1,0592 Gramm Metall, ohne Verlust in Salpetersäure gelöst, gaben nach dem Abdampfen und Glühen 1,2825 Indiumoxyd. Betrachtet man dieses letztere nach der bisherigen Ansicht als aus gleichen Atomen bestehend, so ergiebt sich aus dieser Bestimmung für das Indiumatom der Werth

$$Jn = 37{,}92,$$

welche Zahl mit der von Winkler bestimmten

$$Jn = 37{,}81$$

sehr nahe übereinstimmt. Dieses Atomgewicht mit der gefundenen specifischen Wärme s, multiplicirt giebt aber als

Atomwärme für das Indium den nicht mit den übrigen übereinstimmenden Werth

$$s_c\, Jn = 2,13.$$

Die bisher angenommene Hypothese, dafs das Indiumoxyd nach der Formel $Jn\, O$ zusammengesetzt ist, erscheint daher nicht mehr haltbar. Nimmt man das Atomgewicht anderthalb mal so schwer zu

$$Jn = 56,7$$

an, so wird die Atomwärme

$$s_c\, Jn = 3,23,$$

also nahezu gleich mit der der übrigen Elemente. Das Atomgewicht 56,7 beseitigt die Anomalie, dafs das bisher als einsäurig betrachtete Indiumoxyd sich seinem ganzen Verhalten nach den dreisäurigen, keine Alaune bildenden Oxyden anreiht. Den bisher angenommenen in Columne I. der folgenden Tab. 8. aufgeführten Formeln sind daher die der Columne II. zu substituiren.

Tabelle 8.

	I.	II.
Schwarzes Indiumoxydul	$Jn_2\, O$?	$Jn\, O$?
Gelbes Indiumoxyd	$Jn\, O$	$Jn_2\, O_3$
Grünes Indiumoxyduloxyd	$5 Jn\, O,\ Jn_2\, O$	$2 Jn\, O,\ Jn_2\, O_3$
Graues Indiumoxyduloxyd	$4 Jn\, O,\ Jn_2\, O$	$3 Jn\, O,\ 2 Jn_2\, O_3$
Indiumoxydhydrat	$Jn\, O,\ HO$	$Jn_2\, O_3,\ 3 HO$
Schwefelsaures Indiumoxyd	$Jn\, O,\ SO_3,\ 3 HO$	$Jn_2 O_3,\ 3 SO_3,\ 9 HO$
Indiumchlorid	$Jn\, Cl$	$Jn_2\, Cl_3$
Chlorindiumammonium	$2 NH_4 Cl,\ 3 Jn\, Cl,\ 2 HO$	$2 NH_4\, Cl,\ Jn_2\, Cl_3,\ 2 HO$

Das in dieser Zusammenstellung aufgeführte von R. G. Meyer dargestellte Chlorindiumammonium besitzt nach der neuen Formel eine mit dem ebenfalls 2 Atome Wasser enthaltenden Chlorrhodiumammonium analoge Zusammensetzung. Ob das veränderte Atomgewicht durch eine Isomorphie dieser Salze eine Bestätigung findet, habe ich noch

nicht untersuchen können, werde aber darauf in einer Arbeit über das Rhodium zurückkommen.

Eine Prüfung des Instruments auf seine Brauchbarkeit zur Bestimmung der latenten Schmelzwärme habe ich während dieses für solche Versuche sehr ungünstigen Winters noch nicht anstellen können. Ich will hier nur erwähnen, dafs sich die latente Schmelzwärme des Wassers schon aus den in dieser Arbeit mitgetheilten Versuchen mit einer Schärfe ergiebt, welche nichts zu wünschen übrig läfst. Nach Gleichung (2) entspricht ein Scalentheil des Calorimeters

$$\frac{v\, s_e\, s_w}{s_w - s_e} \text{ Gramm}$$

geschmolzenen Eises. Die aus Gleichung (8) bestimmte Constante W_w giebt die Zahl der Scalentheile an, welche einer der im Anfang dieser Abhandlung definirten Wärmeeinheiten entspricht. Ein Scalentheil der Calorimeterscale entspricht daher:

$$\frac{1}{W_w}$$

Wärmeeinheiten. Wenn l die latente Schmelzwärme des Wassers bedeutet, so giebt

$$\frac{1}{l\, W_w}$$

das in Grammen ausgedrückte Gewicht des geschmolzenen Eises, welches einem Scalentheile entspricht. Es ergiebt sich daher für l die Gleichung

$$l = \frac{s_w - s_e}{W_w\, s_e\, s_w\, v}.$$

Oder nach Gleichung (2)

$$l = \frac{1}{W_w\, p}.$$

Substituirt man die oben gefundenen Werthe

$$p = 0{,}00085257$$
$$W_w = 14{,}660$$
$$W_w = 14{,}654$$

in die Gleichung, so erhält man für die latente Schmelzwärme des Wassers l

	80,01
	80,04
Im Mittel	80,025.

Der von andern Beobachtern nach der Mischungsmethode gefundene Werth ist

nach Régnault	79,4
» Person	80,0
» Hefs	80,3.

Die Verbrennungswärme von Gasen wird sich mittelst des Eiscalorimeters mit viel gröfserer Schärfe bestimmen lassen, als es nach den bisher zu Gebote stehenden Methoden möglich gewesen ist. Aus der Verbrennungswärme des Wasserstoffs folgt mit Hülfe der Gleichung (4), dafs 10 Cubikcentimeter dieses Gases von 0° C. und 0,76 Quecksilberdruck bei ihrer Verbrennung mit Sauerstoff einen Ausschlag von 453 Scalentheilen an dem zu den beschriebenen Versuchen benutzten Instrumente hervorbringen würde. Es genügt daher sehr kleine und daher leicht rein darstellbare Gasmengen im Calorimeter zu verbrennen und den dadurch bewirkten Scalenausschlag zu messen, um ohne irgend eine der bisher unvermeidlichen zum Theil sehr unsichern Correctionen die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Verbrennungswärme unmittelbar zu erhalten.

II. *Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemische Constitution bei einigen organischen Verbindungen; von P. Groth.*

Alle bisherigen Versuche, die für den unorganischen Theil der Chemie so eminent wichtig gewordene Lehre des Isomorphismus auf die organischen Verbindungen anzuwenden, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt, weil die verschiedenen, in den letzteren befindlichen, Atomgruppen

nicht in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie z. B. verschiedene isomorphe Metalle in den Salzen von gleicher Constitution. Die Resultate einiger Untersuchungen, welche allerdings zu dem Endzweck unternommen wurden, gesetzmäfsige Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei organischen Verbindungen zu finden, führten den Verfasser zu der Ueberzeugung, dafs man bei diesen Forschungen einen ganz anderen Weg, als bisher, einzuschlagen habe. Statt *gleich krystallisirte* Körper aufzusuchen, erweist es sich vielmehr als vortheilhaft, die *Verschiedenheiten der Krystallformen chemisch verwandter Körper* zu studiren, d. h. die Frage bei der Aufsuchung gesetzmäfsiger Relationen in folgender Weise zu stellen:

»Es sey die Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, als gegebene Thatsache vorliegend (wobei der Versuch, diese selbst aus der chemischen Constitution der Verbindung herzuleiten, beim jetzigen Stand der Wissenschaft als ein durchaus verfrühter bezeichnet werden mufs); — *welche Aenderung erfährt diese gegebene Krystallform nun durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituirenden Atoms oder einer Atomgruppe?«*

Durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten derjenigen Grundverbindung, von welcher sich die Hälfte der organischen Körper, die aromatischen, ableiten, nämlich des *Benzols*, hat sich das Resultat ergeben, *dafs es gewisse Atome und Atomgruppen giebt, welche, für H in das Benzol und dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform derselben nur in mäfsiger Weise alteriren*, so dafs man im Stande ist, die Form des neuen Körpers noch mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Die Aenderung ist z. Th. derart, dafs z. B. bei rhombischen Substanzen das Verhältnifs zweier Axen, also die Gröfse der Winkel in der betreffenden Zone, *dieselbe* bleibt (mit den kleinen Unterschieden, wie sie isomorphe Körper zeigen), während nur die dritte Axe durch den Eintritt eines neuen Stoffes in das Molecül eine erhebliche Aenderung ihres Werthes er-

führt. Zu den in dieser Weise wirkenden Atomgruppen gehören besonders das *Hydroxyl* HO, und die *Nitrogruppe* NO_2.

Die wichtigsten Beispiele werden das Gesagte erläutern [1]).

Das *Benzol* C_6H_6 ist *rhombisch* [2]) und krystallisirt in Pyramiden, welche sich auch der optischen Untersuchung als gradrhombische erwiesen, von dem Axenverhältnifs:

$$a:b:c = 0{,}891:1:0{,}799.$$

1. Das erste Hydroxylderivat desselben, das *Phenol*, krystallographisch zu bestimmen, hat mir bisher noch nicht gelingen wollen. Die durch langsames Erstarren des Geschmolzenen dargestellten langen Nadeln sind so zusammengesetzt, dafs man sie nicht messen kann. Indefs zeigte sich bei deren optischer Untersuchung, dafs die Substanz, wie die vorige, *rhombisch* ist.

2. Das *Resorcin*, d. i. Benzol, in welchen 2 Atome H durch HO vertreten sind, ist sehr wohl bestimmbar. Es ist ebenfalls *rhombisch* (mit ausgezeichneter Hemimorphie); sein Axenverhältnifs:

$$a:b:c = 0{,}910:1:0{,}540,$$

also $a:b$ gleich dem Benzol (die Differenz ist nicht gröfser, als der mögliche Beobachtungsfehler bei diesem), die Axe c beträchtlich geändert.

Das zweite von den drei isomeren Bioxylderivaten des Benzols, welche sich nur durch die relative Stellung der

1) Ueberall, wo kein Beobachter angegeben ist, rühren die Bestimmungen, deren Detail später in diesen Annalen mitgetheilt werden soll, vom Verfasser her. Bei den übrigen Substanzen war oft, um die Beziehungen deutlicher hervortreten zu lassen, eine andere Aufstellung der Krystalle zu nehmen, als sie der ursprüngliche Beobachter gewählt hatte.

2) Die starke Kälte des vergangenen Winters gestattete die Herstellung gröfserer Räume von so niedriger Temperatur, dafs das bei $+3°$ schmelzende Benzol nicht nur gut krystallisirt, sondern auch gemessen werden konnte. Die Messungen sind freilich nur sehr angenäherte, da die Substanz selbst bei einer Kälte von mehreren Graden unter 0 noch so flüchtig ist, dafs die Flächen nach kurzem Verweilen des Krystalls auf dem Goniometer schon ganz uneben sind.

Gruppen HO unterscheiden, das *Brenzcatechin*, ist ebenfalls *rhombisch*, aber bisher noch unvollständig bekannt, so dafs man zur Zeit nicht bestimmen kann, welche Axe und wie stark sie geändert ist. Isomorph mit dem vorigen ist es nicht, da der einzige bekannte Winkel desselben an jenem nicht vorkommt.

Das *Hydrochinon* endlich wird von Gerhardt als rhombisch angegeben, indefs ohne Messungen; ich erhielt anders, als gewöhnlich, dargestellte Krystalle, welche rhomboëdrisch waren; jedenfalls liegt hier *Dimorphie* vor, wofür auch noch der Umstand spricht, dafs das horizontale Prisma des Resorcins, mit dem die hypothetische rhombische Form des Hydrochinons ja in naher Beziehung stehen müfste, fast Winkel von 120° hat (dimorphe Körper haben gewöhnlich in gewissen Zonen sehr ähnliche Winkel).

3. Für das eine *Trioxylderivat*, die *Pyrogallussäure*, liegen keine sicheren Angaben vor. Hr. Rammelsberg vermuthet (Krystallogr. Chemie, S. 346), dafs die angeblich an Gallussäure angestellten Messungen Brooke's sich auf jenen Körper bezögen. In der That zeigen die gemessenen Winkel Aehnlichkeiten mit denen des Resorcins; doch mufs die Bestimmung der Pyrogallussäure jedenfalls wiederholt werden.

Der Eintritt von Hydroxyl scheint also die Krystalle dieser Substanzen nur in einer Richtung zu ändern, mit Beibehaltung ihrer Form in den übrigen Richtungen und ihres Krystallsystems.

Weit vollständiger, als die Wirkung des Hydroxyl, können wir die der *Nitrogruppe* NO^2 studiren. Zunächst bietet sich dafür die Reihe der nitrirten Phenole dar:

1. Das gewöhnliche *Mono-Nitrophenol* ist, wie ich optisch nachweisen konnte, *rhombisch*, wie das *Phenol* selbst; die Prismen desselben sind sehr genau zu messen, dagegen die Endflächen so unvollkommen ausgebildet, dafs der einzige Winkel, den ich bestimmen konnte, nur zu einem ganz unsicheren Werth der Verticalaxe führt, indem die

benutzte kleine Octaëderfläche so gerundete Kanten hatte, daſs nicht sicher zu entscheiden war, ob sie auf das Prisma gerade oder schief aufgesetzt sey. Es ist

$$a : b : c = 0{,}873 : 1 : (0{,}60?)$$

wobei ich mir die genauere Bestimmung des letzteren Werthes vorbehalte, bis es gelungen, bessere Krystalle der Substanz zu beschaffen.

2. *Binitrophenol* ist bereits von Laurent gemessen und von Hrn. v. Lang optisch untersucht worden. Dieſs hat:

$$a : b : c = 0{,}933 : 1 : 0{,}753.$$

3. *Trinitrophenol* nach Mitscherlich:

$$a : b : c = 0{,}937 : 1 : 0{,}974.$$

Man sieht hier also deutlich, daſs *bei gleichbleibendem Krystallsystem und fast unverändertem Verhältniſs* $a : b$, *der Eintritt einer neuen* NO^2*-Gruppe immer nur die dritte Axe*, *und zwar stets in demselben Sinne*, *ändert* [1]).

1) Es liegt die Vermuthung nahe, daſs dieſs auch *um gleich viel* geschehe. Unter dieser, allerdings noch sehr unsicheren, Annahme, und unter der ebenso wenig bewiesenen, daſs das *erste* in das Phenol eintretende NO_2 *dieselbe* Aenderung hervorbringe, — könnte man rückwärts das Axenverhältniſs des Phenols aus der Differenz von Di- und Trinitrophenol berechnen (beim Mononitrophenol ist c zu unvollkommen bestimmt, um in Betracht zu kommen). Unter denselben Annahmen könnte das Axenverhältniſs des Phenols auſserdem das Mittel derjenigen von Benzol und Resorcin seyn. Die Berechnung auf beiden Wegen liefert genau dasselbe Verhältniſs für $a : b$, für c aber einen gerade halb so groſsen Werth auf dem ersten Wege, als auf dem zweiten (also rationaler Coëfficient). Es ist schwer anzunehmen, daſs dieſs Alles auf Zufall beruhe. Dazu kommt, daſs jene hypothetische Krystallform des Phenols in *einer* Zone ganz gleiche Winkel mit der Isonitrophensäure, dem Isomeren des Nitrophenols, zeigt, welches sich ebenfalls von jener ableiten und rhombisch krystallisiren müſste, aber nach Hrn. v. Kokscharoff dem monoklinen Systeme angehört. Da diese Substanz in Bezug auf die relative Stellung der substituirenden Atome im Molecül dem Hydrochinon entspricht, bei welchem eine Dimorphie sehr wahrscheinlich ist (vergl. oben), so ist das monokline Krystallsystem in diesem Falle vielleicht auch einem dimorphen Zustand der Isonitrophensäure zuzuschreiben. Diese Vermuthung wird wesentlich unterstützt durch eine neuerdings von mir gemachte Beobachtung, daſs nämlich die

Das *α-Chloranilin* $C_6 H_4 Cl (NH_2)$ ist nach Hrn. Des Cloiseaux's Messung *rhombisch* mit dem Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0,804 : 1 : 0,935.$$

Das entsprechende *Nitrochloranilin* $C_6 H_3 (NO_2) Cl (NH_2)$ gehört demselben System an. Nach demselben Beobachter:

$$a : b : c = 0,791 : 1 : 1,117.$$

Also durch die Nitrogruppe eine Aenderung, wieder nur in *einer* Richtung, und zwar *in demselben Sinne*, ja von nahe gleicher Gröfse, wie bei den nitrirten Phenolen.

Das *α-Nitrochlorbenzol* (Chlorbenzol selbst ist flüssig) ist *rhombisch*, aber nur unvollständig bekannt; zwei seiner Axen verhalten sich wie 1 : 0,515 (nach Hrn. Jungfleisch).

Vom *Binitrochlorbenzol* hat Hr. Jungfleisch (*Ann. chim. phys.* [4], 15. Bd.) zwei isomere Modificationen dargestellt, welche Hr. Des Cloiseaux krystallographisch untersucht hat. Nach Diesem sind sie beide ebenfalls *rhombisch*, wie der erste Körper, und haben die Dimensionen:

α-Chlorbinitrobenzol: $a : b : c = 0,809 : 1 : 0,713$
β- » » $= 0,835 : 1 : 0,387$.

Diese beiden Isomeren deriviren krystallographisch vielleicht derart von *Nitrochlorbenzol*, dafs eines der beiden unbekannten Axenverhältnisse desselben nahe ungeändert blieb, die dritte Axe dagegen variirte, und zwar verschieden, je nach der relativen Stellung der Nitrogruppen.

Auch zwischen *Bichlorbenzol* (Des Cloiseaux) und *Nitrobichlorbenzol* (Jungfleisch) zeigen sich in gewissen

monoklinen durchsichtigen Krystalle derselben nach einiger Zeit undurchsichtig werden (wie es scheint, ohne Aenderung der chemischen Eigenschaften), ebenso wie die monoklinen Schwefelkrystalle sich spontan in die rhombische Modification umsetzen. Der Mangel an genügender Menge Substanz hat mich bisher verhindert, den Versuch zu machen, beide Zustände der Säure für sich krystallisirt darzustellen. Wenn diefs gelingt, würde es eine wichtige Aufklärung über das Verhältnifs der Dimorphie zur Isomerie geben. Ich behalte mir daher weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Der Einflufs der relativen Stellung der Gruppen NO_2 und HO bei den weiter nitrirten Phenolen kann wegen deren unvollkommner Kenntnifs ebenfalls noch nicht beurtheilt werden.

Zonen Winkelähnlichkeiten; doch ist letzteres unvollständig bekannt.

Alle Beispiele zeigen also übereinstimmend, dafs *der Eintritt von NO_2 die Krystallform nur in einer Richtung wesentlich ändert.*

Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution durch *Chlor*, *Brom*. usw. aus, welche regelmäfsig zugleich *eine Aenderung des Systems in ein weniger reguläres* nachsichzieht. Trotzdem bleiben auch dann noch *die Winkel einer Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich.*

Die Chlorsubstitutionsreihe des Benzols ist nur unvollständig bekannt:

1. Das *Benzol* selbst leitet sich von einem *rhombischen* Prisma von circa $96\frac{1}{2}^0$ ab.

2. Das *Bichlorbenzol* (und *Bibrombenzol*, welches damit isomorph ist) ist *monoklinisch* geworden; sein Prisma ist aber 98° 40′ (nach Des Clois.).

3. Das *Tetrachlorbenzol* hat dasselbe System und ein Prisma von 96° 17′ (Des Clois.), also beide dem des Benzols sehr ähnlich.

Das *Tri-* und *Pentachlorphenol* haben nach Laurent's Messungen ein gleiches Prisma von 110°; die übrigen Dimensionen sind unbekannt.

Das *Binitrophenol* ist, wie wir oben sahen, *rhombisch*; eine prismatische Zone desselben hat die Winkel 106° 0′ und 74° 0′.

Tritt ein Atom *Brom* für Wasserstoff ein, so wird es *monoklinisch*, aber mit einem Prisma von 106° 30′ und 73° 30′. (s. Rammelsb. kryst. Ch. 352).

Chlornitrobenzol zeigt mit *Bichlornitrobenzol* und dieses wieder mit *Trichlornitrobenzol* ebenfalls je in einer Zone ähnliche Winkel, doch sind diese Körper zur Zeit noch unvollständig untersucht (von Hrn. Jungfl.).

Wir sehen also in allen sicher bestimmten Fällen durch den Eintritt eines Cl (Br) - Atoms das Krystallsystem sich

ändern, weniger regelmäfsig werden. Dagegen scheint der Eintritt eines dritten Cl-Atoms wieder eine mehr symmetrische Structur des Moleküls herzustellen; dafür spricht wenigstens das nach Hrn. Jungfleisch wahrscheinlich rhombische *Trichlorbenzol*, ebenso das rhombische *Trichlorphenol* und *Perchlorbenzol*.

Eine in ähnlicher Weise starke, aber auch vorwiegend einseitige Aenderung der Krystallform bedingt endlich auch der Eintritt von CH_3, wenigstens weist darauf folgendes Verhältnifs hin:

Monochloranilin: *rhombisches* Prisma von 93° 52′
Monochlortoluidin: *monoklinisches* Prisma von 94° 52′.

Nach der wohl ziemlich allgemein adoptirten Ansicht von Hrn. Erlenmeyer hat das *Naphtalin* mit dem *Benzol* analoge Molecularstructur; dasselbe ist monoklinisch mit dem Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1{,}395 : 1 : 1{,}428$$
$$\gamma = 56^0\ 31'.$$

Der Eintritt von HO bedingt hier ebenso, wie beim Benzol, keine Systemänderung, sondern nur eine vorwiegende Variation der einen Axe. Die beiden isomeren *Naphtole* haben die Dimensionen:

α-Naphtol: $a : b : c = 1{,}475 : 1 : 1{,}802$ — $\gamma = 62^0\ 40'$.
β-Naphtol: » $= 1{,}369 : 1 :$? — » $= 60\ \ 8$.

Die vertikalen Prismen beider (von dem Verhältnifs $a : b$ abhängig) sind denen des Naphtalins sehr nahe gleich. Daraus erscheint es wahrscheinlich, dafs das weitere Studium der *Naphtalinderivate* ebenfalls interessante Beziehungen zwischen deren Krystallformen ergeben werde.

Die analoge Molecularstructur des *Benzols*, *Naphtalins* und *Anthracens* (vergl. Gräbe und Liebermann, Ann. d. Chem. und Pharm. VII. Suppl.bd. S. 313. 1870) zeigt sich auch in einer grofsen Aehnlichkeit ihrer Krystallformen.

Obgleich verschiedenen Systemen angehörig, zeigen sie doch alle das gleiche verticale Prisma:

Benzol:	*Rhombisches*	Prisma	von	$96\frac{1}{2}^{\circ}$;	
Naphtalin:	*Monoklin.*	»	»	98°	40′
Anthracen [1])	»	»	»	99	7.

Was nun die oben zusammengestellten Beispiele für die Aenderung der Krystallformen durch den Eintritt gewisser Atomgruppen betrifft, so mufs es zwar weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Zahlengesetze für diese Aenderungen aufzufinden; aber auch die noch unvollständig vorliegenden Thatsachen beweisen bereits die Eingangs ausgesprochene Behauptung, dafs es Atome und Atomgruppen gäbe, welche durch ihre Substitution für Wasserstoff die Krystallform eines Körpers nur in gewisser Richtung ändern. Es wird vielleicht geeignet seyn, die in Rede stehende Erscheinung immer mit einem einzigen Worte bezeichnen zu können, und *die gesetzmäfsige Aenderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituirenden, Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe* etwa mit dem Namen »*Morphotropie*« zu belegen.

Es würden dann z. B. unter den oben angeführten Fällen das Mono-, Bi- und Trinitrophenol zu einander im Verhältnifs der Morphotropie stehen, »eine *morphotropische Reihe*« bilden. Man würde dann von der »*morphotropischen Kraft*« eines Elements oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung zu sprechen haben. So würde z. B. die morphotropische Kraft des Hydroxyls und der Nitrogruppe in Bezug auf Benzol, Phenol usw. als eine sehr mäfsige bezeichnet werden müssen, welche nur *eine* Axe um einen bestimmten Werth ändert, ohne das Krystallsystem zu alteriren. Dagegen wäre die morphotropische Kraft des Chlors usw. eine weit intensivere (vergl. oben). Es läfst sich theoretisch leicht voraussehen, von welchen Um-

1) = Photen von Hrn. Fritzsche, von Hrn. v. Kokscharoff und mir gemessen.

ständen der Betrag der morphotropischen Kraftäufserung abhängen mufs:

1. *Von den specifischen morphotropischen Eigenschaften des substituirenden Atoms oder der Atomgruppe.*

2. *Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vorsichgeht.* Die Gruppe CH_3 z. B. ändert nicht jede Verbindung in gleicher Weise, daher sind homologe Körper einander in ihren Krystallformen theils nahe, theils weniger nahe stehend. Die zwischen solchen bestehenden entfernteren Beziehungen, welche Laurent als »Isomorphie in verschiedenen Systemen auffafste,« Hr. Hjordahl (J. f. pract. Chem., 94. Bd.) noch weiter ausführte und »partiellen Isomorphismus« nannte, lassen sich jedenfalls alle durch Morphotropie erklären.

3. *Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung.* Es liegt auf der Hand, dafs eine viel gröfsere formändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der anderen Systeme, weil bei jenem eine blofse Aenderung der Winkel, ohne einen vollständigen Wechsel des Krystallsystems, unmöglich ist.

4. *Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den andern Atomen des Molecüls.* Aus einem oben angeführten Beispiele scheint hervorzugehen, dafs der Eintritt derselben Gruppe an verschiedenen Stellen des Molecüls *dieselbe* Axe, aber in verschiedener Weise ändert. Von der gröfsten Wichtigkeit für die Beantwortung dieser Frage würde die Vervollständigung der krystallographischen Kenntnifs der beiden Isomeren des Resorcin, nämlich das Brenzcatechin und Hydrochinon, seyn, welche ich daher ausführen werde, sobald es mir gelingt, die betreffenden Substanzen in geeignetem Zustande zu erhalten.

Als sicher ist indefs wohl anzunehmen, dafs *die Krystallformen isomerer Körper stets verschieden sind*, und zwar um so mehr, je gröfser ihre chemische Verschiedenheit durch die Art ihrer Isomerie ist.

Wenn gewisse Atomgruppen, wie HO und NO_2, nur solche Anderungen hervorbringen, dafs die neuen Formen noch mit den frühern vergleichbar sind, so entsteht die Frage, ob es nicht auch unter den *Metallen* solche mit geringer morphotropischer Kraft giebt. Dann müfste eine (H haltige) Säure mit dem Salze, welches das betreffende Metall für H enthält, im Verhältnifs der Morphotropie stehen. Diefs ist in der That der Fall; doch ist die Zahl der, zur Aufsuchung solcher Beziehungen benutzbaren, krystallographisch untersuchten Säuren und Salze eine sehr geringe, weil man nur diejenigen in Betracht ziehen kann, bei welchen Säure, wie Salz *wasserfrei* krystallisiren [1]).

Es liegen aus der Gruppe der aromatischen Säuren zwei Beispiele vor:

1. Die Form der *Pikrinsäure* (*Trinitrophenol*) wird durch den Eintritt eines *Kalium*-Atoms für H nur in *einer* Richtung geändert. Es ist:

		a : b : c
Prikrinsäure:	$C_6 H_2 (NO_2)_3 . OH$:	
	Rhombisch:	= 0,937 : 1 : 0,974
Pikrins. Kal.:	$C_6 H_2 (NO_2)_3 . OKa$:	
	Rhombisch:	= 0,942 : 1 : 1,352.

Ammonium bringt hier dieselbe Aenderung hervor, d. h. das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz isomorph.

2. Aehnlich verhalten sich zu einander *Phtalsäure* (nach Hrn. Scheibler) und *saures phtals. Ammonium* (letzteres nicht sehr genau von Gerhardt gemessen):

		a : b : c
Phtalsäure:	$C_6 H_4 (COOH) (COOH)$:	
	Rhombisch:	0,355 : 1 : 1,363
Phtals. Ammon.:	$C_6 H_4 (COOH) (COOAm)$:	
	Rhombisch:	0,453 : 1 : 1,327.

1) Man kennt noch nicht die Rolle, welche in Verbindung mit andern Körpern das *Wasser* in krystallographischer Hinsicht spielt. Diefs ist ein specieller Fall der allgemeinen Frage nach dem Zusammenhang der Krystallform einer *molecularen Verbindung* mit den Formen der beiden Bestandtheile, einer Frage, auf welche ich in einer späteren Mittheilung zurückzukommen hoffe.

Kalium und *Ammonium* haben also eine morphotropische Kraft in Bezug auf die Pikrin- und die Phtalsäure, welche sich mit der von HO und NO_2 vergleichen läfst. Da sie fast in allen Verbindungen isomorph sind, so mufs man ihnen nahe gleiche specifische morphotropische Eigenschaften zuschreiben. Ob deren Aeufserung allgemein eine ähnliche ist, wie in obigen Fällen, mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Dafs diese Beziehungen jedoch über den Kreis der hier besprochenen Verbindungen hinaus verfolgt zu werden verdienen, darauf deutet ein Beispiel hin, dessen Kenntnifs wir Hrn. Rammelsberg verdanken (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1870):

Die beiden Salze

$$H\,Tl_2\,PO_4 + aq$$
und
$$H_2\,Na\,PO_4 + aq$$

zeigen eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit ihrer Form, dem zweiten ist sicher isomorph das entsprechende Thalliumsalz; wir hätten also zu vergleichen, wobei R das Alkalimetall bedeutet:

$$H_2\,R\,PO_4 + aq \text{ und } HR_2\,PO_4 + aq.$$

Die Axenverhältnisse sind für den angegebenen Fall:

1. $H_2\,RPO_4 + aq$: *Rhombisch*: $a:b:c = 0,934:1:0,657$.
2. $HR_2\,PO_4 + aq$: » » $= 0,931:1:0,782$.

Also eine *Morphotropie* durch den Eintritt eines zweiten R-Atoms, in ganz derselben Weise, wie oben beim Kalium (Hr. Rammelsberg, a. a. O., war, um die beiden Salze in das Gewand der *Isomorphie* zu kleiden, zu der Annahme gezwungen, die Hauptaxe *c* der einen Substanz müsse mit dem Coëfficient $\frac{5}{6}$ auf die der anderen bezogen werden). — Ebenso verhalten sich zu einander die beiden monoklinen Salze:

$H_2\,Tl\,PO_4$: $a:b:c = 3,175:1:1,458\,.\,\gamma = 88^0\ 16'$.
$H\,Am_2\,PO_4$: » $= 3,045:1:1,198\,.$ » $= 88\ \ 0$.

Hier ist also ebenfalls nur die Axe *c* durch die Substitution eines H durch ein Alkalimetall-Atom wesentlich verändert worden.

Hier bietet sich also, besonders mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Isomorphie und Morphotropie, der weiteren Forschung ein weites und ergiebiges Feld dar, auf welches in dieser ersten Mittheilung über den Gegenstand nur hingewiesen werden konnte.

Wenn ich es unternommen habe, diese Untersuchung in so fragmentarischer Gestalt, in welcher sie fast nur Fingerzeige für die Richtung der weitern Forschung, geschlossen aus nur wenigen Thatsachen, enthält, zu veröffentlichen, so geschieht diefs, um das Interesse derjenigen Chemiker für den Gegenstand zu erregen, welche die Krystallographen durch die Mittheilung solcher Präparate, deren Untersuchung in der angegebenen Richtung von besonderem Werthe seyn dürfte, zu unterstützen im Stande sind. Nur durch solches Zusammenwirken, durch sorgfältige Untersuchung grofser Reihen chemisch verwandter Körper wäre es möglich, die hier angeregten Fragen zu lösen.

Für die vorliegende Arbeit habe ich mich bereits der Beihülfe einer grofsen Anzahl Chemiker, welche mir in freundlichster Weise interessante Präparate zu Gebote stellten, zu erfreuen gehabt, so namentlich der HH. Baeyer, Bannow, Gräbe, A. W. Hofmann, Kekulé, Liebermann, Rellstab, Riefs, Scheibler, Wichelhaus u. A., denen ich allen meinen aufrichtigsten Dank sage.

Schliefslich liegt mir noch eine schmerzliche Pflicht ob; die Messungen, auf welche die hier mitgetheilten Betrachtungen basirt sind, waren die letzten, welche ich in dem Laboratorium meines jüngst verschiedenen Lehrers Magnus anstellte. Ich bedauere tief, den Ausdruck des Dankes für das freundliche Interesse, welches er an allen Arbeiten seiner Schüler, so auch an dieser, nahm, nicht mehr ihm selbst, sondern nur noch seinem Andenken aussprechen zu können.

III. *Experimentelle und theoretische Untersuchung über die Gleichgewichtsfiguren einer flüssigen Masse ohne Schwere; von J. Plateau.*

Achte Reihe [1]).

Untersuchung der Ursachen des leichten Entstehens und des Beharrens der flüssigen Lamellen; Spannung der Flüssigkeitsoberflächen; neues Princip betreffend diese Oberflächen.

Als ich in der vorhergehenden Reihe die verschiedenen Darstellungsweisen der flüssigen Lamellen besprach, suchte ich recht begreiflich zu machen, dafs die Cohäsion und die Zähigkeit (Viscosität) immer diese Darstellung bedingen, in sofern als erstere sich dem Zerreifsen der Flüssigkeit widersetzt, und letztere die relativen Bewegungen der Moleküle erschwert, wenn die Flüssigkeit bis zu einen gewissen Grad von Dünnheit gelangt ist, und somit eine weitere Verdünnerung verlangsamt. Ich schlofs daraus, dafs die Eigenschaft, sich zu dünnen Lamellen auszubreiten, allen Flüssigkeiten zukommen müsse, und suchte zu zeigen, dafs dem wirklich so sey.

Allein, wenn auch alle Flüssigkeiten sich zu dünnen Lamellen ausbreiten können, so zeigen sie doch, was die Leichtigkeit dieser Ausbreitung und die Dauerhaftigkeit der gebildeten Lamellen betrifft, beträchtliche Verschiedenheiten. So bläst man z. B. mit Seifenwasser aus der Mündung einer Pfeife leicht grofse Blasen, während es niemand einfallen würde, diefs mit reinem Wasser zu versuchen. Die Leichtigkeit der Ausbreitung des Seifenwassers und einiger anderen Flüssigkeiten zu dünnen Lamellen von grofser Ausdehnung schreibt man gewöhnlich der Zähigkeit zu; allein ich weise nach, dafs die Zähigkeit, wenigstens so wie man sie gewöhnlich versteht, nur eine untergeordnete Stelle bei

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. IV, T. XVII. p.* 260. Ein vom Hrn. Verf. gemachter Auszug aus der vollständigen Abhandlung in den *Mém. de Bruxelles, T. XXXVII.* Hinsichtlich der früheren Reihen siehe diese Ann. Bd. 130, S. 149 und 264.

dieser Leichtigkeit der Ausbreitung spielt. In der That zeigen die Versuche, von denen weiterhin die Rede seyn wird, dafs bei einer Lösung von einem Theil Marseiller Seife in 40 Theilen Wasser, einer Lösung, mit welcher man aus der Mündung einer Thonpfeife Blasen von 25 Centm. Durchmesser auftreiben kann, die Zähigkeit kaum gröfser ist als bei reinem Wasser. Ueberdiefs reicht ein Theil derselben Seife in 500 Thl. Wasser hin, um noch Blasen von einem Decimeter zu erhalten; endlich: fette Oele, reines oder mit Wasser verdünntes Glycerin, Zucker (*Melasse*) unter denselben Umständen, Lösungen von arabischem Gummi in verschiedenen Graden der Concentration, Lösungen, die alle zäher sind als Seifenwasser, lassen sich in der Mündung einer Thonpfeife durchaus nicht zu Blasen auftreiben.

Die Ursache des Phänomens ist daher anderswo zu suchen. Diefs habe ich in der gegenwärtigen Reihe gethan, und man wird sehen, dafs die Ursache in den geheimnifsvollsten Eigenschaften der Flüssigkeiten zu liegen scheint.

Ich beginne mit dem Studium eines Elements, dessen Einflufs als einleuchtend betrachtet werden mufs, nämlich der Spannung der flüssigen Oberfläche, einer sonderbaren Eigenschaft, deren Daseyn lange eine blofse Hypothese war. Um sie in volles Licht zu setzen, habe ich zuvor ihre Geschichte betrachtet, habe die Arbeiten von Segner, Leidenfrost, Young, Hough, Henry, Hagen, Lamarle, Dupré, Van der Mensbrugghe und Quincke der Reihe nach aufgeführt, und überdiefs an mein allgemeines Princip in Betreff der Laminarsysteme erinnert. Aus dieser Gesammtheit ziehe ich folgende Resultate:

1. Die Spannung existirt wirklich in der ganzen Oberfläche der Flüssigkeit und folglich in jeder flüssigen Lamelle. — 2. Diese Spannung ist unabhängig von der Krümmung der Oberfläche oder der Lamelle: sie ist gleich in der ganzen Erstreckung einer selben Oberfläche oder einer selben Lamelle, ist auch gleich, in jedem Punkt, in allen tangentiellen Richtungen. — 3. Sie ist unabhängig von der Dicke der Lamellen, wenigstens so lange diese Dicke nicht

geringer ist als das Doppelte des Radius der molecularen Attraction. — 4. Sie ist verschieden nach der Natur der Flüssigkeit. — 5. Bei einer selben Flüssigkeit variirt sie in umgekehrtem Sinn mit der Temperatur; allein bei gewöhnlichen Temperaturen ändert sie sich wenig. — 6. Zur Messung dieser Spannung giebt es eine grofse Zahl von Verfahrungsarten.

Die Spannung strebt beständig die Lamellen zu zerreifsen; allein vermöge der vorstehenden No. 3 ist diefs Bestreben bei einer sehr dünnen Lamelle nicht gröfser als bei einer relativ dicken. Wenn also in Wirklichkeit die sehr dünnen Lamellen leichter platzen, so liegt diefs ohne Zweifel daran, dafs sie fremdartigen Ursachen des Platzens, wie Luftbewegungen, kleinen Erschütterungen usw. weniger widerstehen.

Bei den meisten Flüssigkeiten platzen etwas grofse Lamellen sogleich nach ihrer Darstellung. Deshalb mufste ich, um bei einer grofsen Zahl von Flüssigkeiten die Lamellen beobachten zu können, diesen nur kleine Dimensionen geben; ich wählte daher die Kuppen, die sich auf der Oberfläche von Flüssigkeiten durch das Aufsteigen von Luftblasen bilden, und betrachtete nur diejenigen, deren Basis einen Durchmesser von 10 bis 12 Mllm. hatten. Wenn die Flüssigkeit mehr oder weniger flüchtig war, wie Wasser und wässerige Lösungen, Alkohol usw., so operirte ich in einer mit Dampf gesättigten Atmosphäre; war dagegen die Flüssigkeit hygroskopisch, wie Glycerin, Schwefelsäure usw., so operirte ich in einer getrockneten Atmosphäre.

Diese Versuche haben mich dahin geführt, die Flüssigkeiten in Bezug auf Lamellen in drei Hauptkategorien zu zerfällen.

Die allgemeinen Kennzeichen der ersteren sind: Wenig oder kein Schaum beim Umschütteln; Unmöglichkeit der Blasenbildung; Kurze Dauer der Lamellen; Abwesenheit von Farben auf den Kuppen oder langsame Färbung, blofs das Roth und das Grün der letzten Ordnungen darbietend. Von den vielen Flüssigkeiten, die zu dieser Kategorie gehören, will ich nur anführen: Wasser, Glycerin, Schwefel-

und Salpetersäure, Ammoniak, gesättigte Lösungen von Weinsäure, salpetersaurem Kali, kohlensaurem Natron und Chlorcalcium.

Die Flüssigkeiten der zweiten Kategorie unterscheiden sich von den vorhergehenden durch eine rasche und ausgeprägte Färbung, welche Farben aller Ordnungen zeigt. Solche Flüssigkeiten sind: fette Oele, Milchsäure, krystallisirbare Essigsäure, Terpentinöl, Alkohol, Benzin, Holländische Flüssigkeit, Chloroform, Schwefeläther, Schwefelkohlenstoff[1]) und ohne Zweifel noch eine grofse Zahl anderer.

Die zur dritten Kategorie gehörenden Kategorien bekleiden sich beim Umschütteln mit einem voluminösen und lange verweilenden Schaum; sie lassen sich aus der Mündung einer Pfeife leicht zu Blasen auftreiben; ihre Kuppen halten sich viel länger als die der Flüssigkeiten der beiden ersten Kategorien, gewöhnlich mehre Stunden, zuweilen selbst mehre Tage. Im Allgemeinen haben sie anfangs eine sehr beträchtliche farblose Phase, deren Dauer von einer Flüssigkeit zur anderen sehr verschieden ist, dann sich allmählich färben, aber nach der Natur der Flüssigkeit auf etwas verschiedene Weise. Diese Kategorie ist wenig zahlreich: wenn man absieht von einigen Substanzen, die nur in der Hitze flüssig sind, wie das Glas, so reducirt sie sich wesentlich, glaube ich, auf die Lösungen der verschiedenen Seifen, auf die Lösung des Saponins und die des Albumins, wozu man noch die Lösung des essigsauren Eisenoxyds hinzufügen kann.

Um diesen Auszug nicht zu lang zu machen, übergehe ich eine Reihe sonderbarer Thatsachen, die sich im Laufe der Versuche darboten und in meiner Abhandlung auseinander gesetzt sind. Ich schreite zu den Folgerungen, die einen unmittelbaren Bezug zu der behandelten Aufgabe haben.

Die Lamellen der zweiten Kategorie bekleiden sich, wie man gesehen, sogleich bei ihrer Bildung oder kurze Zeit

1) Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen die Kuppen des Schwefelkohlenstoffs, die sich nicht eine Secunde halten, keine Farben; allein bei einigen Graden unter Null erweisen sich mehre von ihnen lebhaft gefärbt.

hernach, mit lebhaften Farben aller Ordnungen, woraus man schliefsen mufs, dafs sie sehr rasch dünner werden müssen.

Bei den Lamellen der ersten Kategorie zeigt sich nie, wie man auch gesehen, eine unmittelbare oder fast unmittelbare Färbung; die übergrofse Mehrheit derselben bleibt weifs bis zum Zerplatzen; in den sehr seltenen Fällen, wo diese Lamellen sich färben, geschieht es erst nach mehren Secunden, zuweilen erst nach zwei Minuten. Daraus geht offenbar hervor, dafs im Gegentheil bei dieser Kategorie das Dünnerwerden sehr langsam erfolgt.

Bei den Lamellen der dritten Kategorie giebt es auch, wie man gesehen, eine gewöhnlich lang anhaltende weifse Phase und die darauf eintretende Färbung variirt niemals rasch. Daraus folgt, dafs auch bei der dritten Kategorie, wie bei der ersten, das Dünnerwerden mit vieler Langsamkeit geschieht.

Diesen grofsen Unterschied in der Geschwindigkeit des Dünnerwerdens der Lamellen zweiter Kategorie gegen die der beiden anderen kann man nicht der gewöhnlichen Schleimigkeit zuschreiben; denn die fetten Oele und die Milchsäure, welche zur zweiten Kategorie gehören, sind viel schleimiger als die meisten Flüssigkeiten der ersten und dritten; das Terpenthinöl, ebenfalls zweiter Kategorie, ist schleimiger als das Wasser, welches der ersten angehört. Das Charakteristische einer Lamelle besteht in der bedeutenden Ausdehnung der Flächen gegen das Volum, und diefs zwingt uns also hier einen Einflufs der Seiten der Lamelle anzuerkennen und die Ursache des grofsen Unterschiedes, um den es sich handelt, zu suchen in einer den oberflächlichen Schichten eigenen Schleimigkeit, die ganz oder fast unabhängig ist von der Schleimigkeit des Innern, und welche bei den Flüssigkeiten der zweiten Kategorie sehr schwach, dagegen aber bei denen der ersten und dritten sehr stark ist.

Diefs Princip angenommen, wollen wir es auf die Phänomene anwenden. Nehmen wir eine Kuppe im Moment ihrer Erzeugung und heften unsere Aufmerksamkeit auf eine

ihrer beiden Seiten z. B. auf die convexe; denken wir sie uns, vom Scheitel bis zur Basis, getheilt in horizontale Molecular-Ringe. Alle diese Ringe sinken hinab und folglich nimmt jeder derselben von oben nach unten im Durchmesser zu, was erfordert, dafs seine Molecüle sich immer mehr von einander entfernen und dafs andere, zur darunter liegenden Schicht gehörige Molecüle sich in die Zwischenräume begeben, um eine gleichförmige Anordnung herzustellen. Derselbe Vorgang mufs sich offenbar bis zur concaven Seite hin erstrecken. Betrachten wir nun einen der besagten Molecular-Ringe an seinem Ausgangspunkte am Scheitel. Klar ist, dafs wenn er einen kleinen Weg zurücklegt, die Abstände zwischen seinen Molecülen sehr wachsen. Man wird ferner ohne Mühe zugeben, dafs die besagten Bewegungen nicht mit mathematischer Regelmäfsigkeit geschehen und dafs somit in einem und demselben Ringe die molecularen Abstände nicht absolut einander gleich bleiben. Diefs gesetzt, denke man sich, dafs irgend eine Ursache dem freien Eintreten der darunter liegenden Molecüle in die Zwischenräume ein Hindernifs in den Weg lege; der eine oder der andere dieser Zwischenräume wird bald so grofs, dafs die Anziehung der Molecüle, welche er trennt, nicht mehr die Spannung aufwägen kann; alsdann schleppen diese Molecüle leicht die benachbarten innerlicher liegenden mit sich, welche, wie sie, auch mehr von einander weichen; die Trennung geht nach und nach immer tiefer, und die Lamelle zerreifst in diesem Punkt. Nun haben in den Kuppen der ersten Kategorie die oberflächlichen Schichten, nach meinem Princip, eine sehr grofse Zähigkeit, die molecularen Bewegungen geschehen daselbst schwierig, und man begreift dann, dafs sehr nahe am Scheitel der einen oder anderen Seite ein vergröfserter molecularer Zwischenraum nicht Zeit haben kann, ausgefüllt zu werden, ehe die Spannung, wenn sie stark genug ist, das erwähnte Zerreifsen daselbst veranlafst. Das ist, nach mir die Erklärung des Zerreifsens fast aller Kuppen der ersten Kategorie, bevor man auf ihnen irgend eine Färbung unterscheidet.

Man sieht jetzt, warum es unmöglich ist, Lamellen dieser Kategorie zu Blasen aufzutreiben, deshalb nämlich, weil die Lamellen sich unter der Wirkung des Aufblasens nicht ausdehnen können, ohne dafs nicht die Molecüle ihrer beiden Seiten fortwährend aus einander gehen und innerlich liegende in ihre Zwischenräume hereinziehen, was die Möglichkeit des Zerreifsens befördert.

Bei den Lamellen der zweiten Kategorie mufs das Zerreifsen unendlich viel seltener eintreten. Hier ist nämlich nach meinem Princip die moleculare Beweglichkeit der oberflächlichen Schichten sehr grofs, und folglich findet das Eintreten der inneren Molecüle in die vergröfserten Zwischenräume der äufseren wenig Hindernifs; Lamellen dieser Kategorie erlangen auch in sehr kurzer Zeit eine aufserordentliche Dünnheit. Diese so schnelle Verdünnerung lehrt uns, weshalb es nicht gelingt, aus den erwähnten Flüssigkeiten Blasen aufzutreiben. Wenn man in der Mündung der Pfeife eine ebene Lamelle erlangt hat, so geschieht es häufig, dafs das Aufsaugen, welches die kleine am Umfang befindliche Masse bewirkt, und das Herabsinken der Flüssigkeit an der nicht ganz horizontal gehaltenen Mündung, diese so dünne Lamelle durch die unvermeidlichen Bewegungen der Hand fast augenblicklich zum Platzen bringt, ehe man die Pfeife zum Munde geführt hat; und wenn das nicht geschieht, so bewirken die beim Aufblasen der Lamelle entstehende Ausdehnung derselben und das Herabsinken der Flüssigkeit zum tiefsten Punkt den nämlichen Effect.

Gelangen wir endlich zur dritten Kategorie d. h. zur wichtigsten, zu der derjenigen Flüssigkeiten, welche sich zu Blasen auftreiben lassen. Hier, wie bei der ersten Kategorie, haben die oberflächlichen Schichten wenig moleculare Beweglichkeit und die Verdünnerung geschieht mit Langsamkeit; aber die Zerreifsungen sind selten, weil ungeachtet des Herabfliefsens der Flüssigkeit und der Wirkung des Blasens, die Lamellen sich halten und eine grofse Ausstreckung erleiden können. Nimmt man die oben entwickelten Ideen an, so kann man daraus folgern, dafs in Flüssigkeiten dieser

Kategorie die Spannung unzulänglich ist, um Zerreifsungen zu bewirken, und diefs bestätigt der Vergleich der respectiven Spannungen des Wassers und unserer Lösung von Marseiller Seife: Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Spannung einer Wasserlamelle = 14,6 und die einer Lösung von einem Theil Marseiller Seife in 40 Theilen Wasser nur 5,64 [1]), nur zwischen der Hälfte und einem Drittel der ersteren.

Damit sich eine Flüssigkeit zu Blasen ausstrecken könne, ist indefs nicht unumgänglich, dafs die Spannung absolut schwach sey. Es reicht hin, dafs sie es relativ sey gegen die Zähigkeit der oberflächlichen Schichten, oder mit anderen Worten, dafs das Verhältnifs zwischen der oberflächlichen Zähigkeit und der Spannung ein etwas grofses sey. Während z. B. die Spannung einer Lamelle Seifenwasser, wie wir eben gezeigt, nur 5,64 ist, ist die einer Lamelle von Albuminlösung, gebildet aus Eiweifs mit einem Zehntel seines Volums in Wasser, 11,42 d. h. zweimal stärker; allein in den Seifenkuppen dauert die farblose Phase höchstens 20 Secunden, während sie in denen des Albumins mehrere Stunden besteht. Wenn man also von der ersten zur zweiten Flüssigkeit übergeht, wird die Spannung oder die Kraft, welche die Lamelle zu zerreifsen sucht, verdoppelt; allein der Widerstand gegen das Zerreifsen wächst zugleich mit der Zähigkeit der oberflächlichen Schichten und die Albuminlösung dehnt sich wie die der Seife zu Blasen aus, nur in geringerem Grade.

Die Theorie, welche ich als Lösung der in gegenwärtiger Reihe behandelten Hauptaufgabe aufstellte, ist also die: Damit eine Flüssigkeit sich zu grofsen und zugleich haltbaren Lamellen entwickeln könne, sich also zu Blasen auftreiben lasse, mufs zunächst die Zähigkeit der oberflächlichen Schichten stark seyn, damit die Verdünnerung langsam geschehe; allein überdiefs mufs ihre Spannung relativ schwach seyn, damit dieselbe nicht den Widerstand überwinde, welche die ebenerwähnte Zähigkeit dem Zerreifsen entgegengesetzt,

1) Die Spannungen ausgedrückt in Milligrammen auf Millimeterlänge.

wenn bei den oberflächlichen Bewegungen die Molecüle sich übermäfsig von einander entfernen. Nur mufs, wie ich durch Schlufsfolgerungen zeige, die hier zu wiederholen zu weitläufig wäre, das Verhältnifs zwischen der oberflächlichen Zähigkeit und der Spannung, bei welchem Blasenbildung möglich wird, desto gröfser seyn, als die oberflächliche Zähigkeit stärker ist.

Ich schreite jetzt zu einer Reihe von Thatsachen zur Stütze dieser Theorie. Zunächst bemühe ich mich, das Daseyn der den oberflächlichen Schichten eigenen Zähigkeit und deren Verschiedenheiten von einer Flüssigkeit zur andern durch directe Versuche festzustellen. Das von mir angewandte Verfahren, welches mir vollkommen gelang, war folgendes.

In der Mitte einer cylindrischen Glasschale von 11 Cm. innerem Durchmesser und 6 Tiefe, ist ein 25^{mm} hoher Stift befestigt, der eine 10 Cm. lange Magnetnadel trägt. Will man zu einem Versuche schreiten, so giefst man die zu untersuchende Flüssigkeit in die Schale, bis sie so eben die Unterseite der Nadel berührt. Dann lenkt man die Nadel mittelst eines Magnetstabes um 90° aus dem magnetischen Meridian und erhält sie in dieser Lage bis man glaubt, die Oberfläche der Flüssigkeit sey zur Ruhe gekommen; dann nimmt man plötzlich den Magnetstab fort, und zählt die Zeit, welche die Nadel zur Durchlaufung eines bestimmten Winkels gebraucht. Bei meinen Versuchen betrug dieser Winkel 85°. Nach Aufzeichnung dieser Zeit, fügt man von der Flüssigkeit so viel hinzu, dafs sie die Nadel etwa 2 Cm. hoch bedeckt, entfernt aus dem Hütchen die darin enthaltene kleine Luftmenge, und zählt unter diesen neuen Bedingungen abermals die Dauer des Durchlaufens der 85 Grad.

Diesen Versuchen habe ich fünf Flüssigkeiten der ersten Kategorie unterworfen, nämlich: Wasser, Glycerin und gesättigte Lösungen von kohlensaurem Natron, salpetersaurem Kali und Chlorcalcium. Obgleich es nun scheint, die Nadel müsse an der Oberfläche der Flüssigkeit ungefähr zwei Mal weniger Widerstand erleiden, als im Innern derselben, so war doch bei jeder der obigen Flüssigkeiten

ihre Geschwindigkeit viel geringer im ersten Fall als im zweiten. Beim Wasser z. B. betrug in einer Versuchsreihe die mittlere Dauer des Durchlaufens der 85 Grad an der Oberfläche 4',59, im Innern dagegen nur 2',57. Man muſs also zugeben, daſs die Oberfläche dieser Flüssigkeiten der Bewegung der Magnetnadel einen eigenthümlichen Widerstand entgegensetzt, oder, mit andern Worten, daſs die oberflächliche Schicht eine eigene und viel gröſsere Zähigkeit besitzt, als das Innere. Fügen wir hinzu, daſs wenn man, während die Nadel an der Oberfläche um 90° aus dem magnetischen Meridian abgelenkt gehalten wird, auf die Oberfläche und in diesem Meridian einen sehr kleinen und leichten Körper bringt, z. B. ein Flitterchen Goldblatt, und nun die Nadel in Freiheit setzt, dieser kleine Körper fortrückt, in demselben Sinn wie die Nadel, woraus hervorgeht, daſs die ganze Oberfläche der Flüssigkeit sich zugleich mit der Nadel dreht.

Auf dieselbe Weise wurden fünf Flüssigkeiten der zweiten Kategorie untersucht, nämlich: Alkohol, Terpentinöl, Olivenöl, Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff. Bei jeder derselben war umgekehrt die Geschwindigkeit gröſser an der Oberfläche als im Innern. Beim Alkohol z. B. betrug die Dauer zum Durchlaufen der 85 Grad im Mittel 1',48 an der Oberfläche und 3',30 im Innern. Ueberdieſs wurde auch bei denselben Flüssigkeiten der kleine im magnetischen Meridian auf der Oberfläche schwimmende Körper nicht durch die Bewegung der Nadel verschoben, sondern bloſs von letzterer gestoſsen. Hieraus folgt nun, daſs bei den Flüssigkeiten der zweiten Kategorie die oberflächliche Schicht nicht mehr Zähigkeit hat als das Innere; allein ich zeige, daſs sie in Wirklichkeit weniger hat. Ich begnüge mich in dieser Beziehung hier nur eine einzige Thatsache beizubringen. Wenn man zu dem Versuch mit dem kleinen schwimmenden Körper ein Gemisch von Wasser und Alkohol zu gleichen Volumen anwendet, so wird der Körper bloſs von der Nadel gestoſsen, folglich ist Ueberschuſs der oberflächlichen Zähigkeit des Wassers vollständig zerstört

durch die Gegenwart des Alkohols. Es mufs also bei letzterem die oberflächliche Schicht weniger zähe seyn als das Innere, oder, wenn ich mich so ausdrücken darf, einen negativen Zähigkeits-Ueberschufs besitzen, welcher den positiven Ueberschufs des Wassers vernichtet.

Fünf Flüssigkeiten der dritten Kategorie endlich, nämlich: Lösungen von Marseiller Seife, von weicher Hausseife, von Harzseife, von Saponin und von Albumin, ebenso dem Versuche mit der Magnetnadel unterworfen, gaben wie die der ersten Kategorie für die Oberfläche eine viel stärkere Zähigkeit als für das Innere. Eine derselben, die Saponinlösung gab in dieser Beziehung aufserordentliche Resultate. Ihre oberflächliche Zähigkeit hat eine ungemeine Stärke. Die auf ihrer Oberfläche um 90° gegen den magnetischen Meridian gestellte Nadel, losgelassen, bleibt in dieser Lage, wie wenn die Flüssigkeit mit einer festen Haut überzogen wäre, und defsungeachtet ist es durch kein Mittel möglich, die Gegenwart einer solchen Haut nachzuweisen. Die Albuminlösung zeigt Aehnliches, aber in geringerem Grade.

Die Resultate, die an den funfzehn Flüssigkeiten durch den Versuch mit der Magnetnadel erhalten wurden, bestätigen also vollkommen die Inductionen, die ich aus den Versuchen mit den laminaren Kuppen gezogen hatte. Man kann also, glaube ich, den folgenden Satz als wohl festgestellt ansehen:

Die oberflächliche Schicht der Flüssigkeit besitzt eine eigene Zähigkeit, unabhängig von der Zähigkeit des Innern der Masse; bei gewissen Flüssigkeiten ist diese oberflächliche Zähigkeit stärker, oft viel stärker als die innere, wie beim Wasser und vor Allem bei der Saponinlösung; bei anderen Flüssigkeiten ist sie dagegen schwächer, und oft auch viel schwächer, als die innere Zähigkeit, wie beim Terpentinöl, Alkohol usw.

Die Idee einer der oberflächlichen Schicht der Flüssigkeiten eignen Zähigkeit ist schon früher von Hrn. Hagen ausgesprochen; allein derselbe scheint anzunehmen, diese Zähigkeit überwöge bei allen Flüssigkeiten die innere.

Um die Relationen zwischen der oberflächlichen Zähigkeit und der Spannung gehörig festzustellen, müfste man ein genaues Mittel haben, die Werthe des ersten dieser Elemente numerisch zu bestimmen, wie man es für die des zweiten hat. Ein solches Mittel habe ich vergebens gesucht; allein ich zeige, dafs in Bezug auf die der Flüssigkeiten erster und dritter Kategorie, bei welchen die oberflächliche Zähigkeit die des Wassers nicht bedeutend übertrifft, man als genäherte relative Werthe dieser Zähigkeit betrachten kann: Die Verhältnisse zwischen der Dauer des Laufens der Magnetnadel auf der Oberfläche und im Innern. Nur bedarf dieses Verhältnifs einer Correction, sobald es sich um eine Flüssigkeit mit sehr starker innerer Zähigkeit handelt, z. B. Glycerin. Ich habe daher die erwähnten Verhältnisse berechnet, dabei die oberflächliche Zähigkeit des Wassers als 100 angenommen und die der übrigen Flüssigkeiten in derselben Einheit ausgedrückt. Endlich habe ich die so erhaltenen Zahlen dividirt durch die respectiven Werthe der Spannungen der Lamellen, und somit die beiden folgenden Tafel erhalten.

Erste Kategorie.

Flüssigkeiten	Oberflächl. Zähigkeit	Spannung d. Lamellen	Verhältnifs zwischen beiden
Wasser	100,00	14,60	6,85
Glycerin von Price	60,42	8,00	7,55
Gesättigste Lösung von:			
kohlens. Natron	91,14	8,56	10,65
salpeters. Kali	96,35	11,22	8,59
Chlorcalcium	90,62	11,06	8,19

Dritte Kategorie.

Lösung von:			
Marseiller Seife von $\frac{1}{40}$	94,79	5,64	16,81
Weicher Hausseife v. $\frac{1}{30}$	96,35	6,44	14,96
Harz-Kali-Seife	84,89	7,68	11,05
Saponin von $\frac{1}{100}$	nicht bestimmt aber höchst stark	8,74	nicht bestimmt aber sehr stark
Albumin		11,42	

Aus diesen Tafeln ersieht man, dafs die Verhältnisse der oberflächlichen Zähigkeit zur Spannung alle gröfser sind bei der dritten Kategorie als bei der ersten d. h. gröfser bei den Flüssigkeiten, die Blasen und einen voluminösen Schaum geben, und dafs, mit Ausnahme einer einzigen, der Ueberschufs bedeutend ist.

Zweitens ist unter den Flüssigkeiten der ersten Tafel die Lösung des kohlensauren Natrons diejenige, bei welcher das Verhältnifs der beiden Elemente den gröfsten Werth hat; und diese Flüssigkeit ist es auch die unter den fünfen, beim Schütteln in einer Flasche, die den meisten Schaum giebt. Daraus kann man schliefsen, dafs wenn auch die gesättigte Lösung des kohlensauren Natrons unfähig zur Blasenbildung ist, sie doch weniger von derselben entfernt ist als die anderen vier Flüssigkeiten.

Drittens zeigt unter den Flüssigkeiten der zweiten Tafel die Lösung der Harzseife das kleinste Verhältnifs, und sie ist es auch, welche mir die wenigst grofsen Blasen geliefert hat.

Ohne Zweifel wird man den geringen Unterschied zwischen den Verhältnissen 10,65 und 11,05 bemerken, respective angehörig der Lösung des kohlensauren Natrons, die sich nicht zu Blasen auftreiben läfst, und der der Harzseife, die solche von gewisser Gröfse liefert. Allein diefs ist auch eine Consequenz unserer Theorie; denn nach unseren Tafeln ist die oberflächliche Zähigkeit geringer in der zweiten dieser Flüssigkeiten als in der ersten, und, wie ich vorhin gesagt habe, ist das Verhältnifs, bei welchem die Möglichkeit der Blasenbildung anfängt, desto gröfser, je stärker die oberflächliche Zähigkeit ist. Man begreift also, dafs wenn bei der Harzseife das Verhältnifs 11,05 die Bildung von Blasen mittlerer Gröfse erlaubt, dasselbe Verhältnifs und um so mehr das etwas geringere Verhältnifs 10,65 des kohlensauren Natrons sie nicht mehr gestatten wird.

Endlich hat mich meine Theorie zur vollständigen Erklärung des langen Bestehens der Blasen der Glycerinflüssigkeit geführt, so wie auch der sonderbaren Eigenschaft der Lamelle dieser Blasen, dafs sie erst bis zu einem ge-

wissen Grade dünner wird, um darauf wieder dicker zu werden. Ich suchte zunächst einen genäherten Werth der oberflächlichen Zähigkeit dieser Flüssigkeit und fand sie gleich 80,25, woraus man sieht, dafs sie beträchtlich geringer ist als die des Wassers. Die Spannung der Lamellen ist gleich der bei der Seifenlösung, nämlich 5,64. Folglich hat man für das Verhältnifs beider Elemente bei der Glycerinflüssigkeit die Zahl 14,22. Wegen der geringen relativen Stärke der oberflächlichen Zähigkeit ist diefs Verhältnifs beträchlich und mehr als hinlänglich zur Erzeugung von Blasen; auch liefert sie die Glycerinflüssigkeit sehr grofs.

Allein diese Flüssigkeit absorbirt Feuchtigkeit aus der Luft, und wenn man sie also zu einer Blase auftreibt, ist die Lamelle zweien entgegengesetzten Einflüssen ausgesetzt, nämlich dem der Schwere, welcher sie zu verdünnern strebt, und dem der Absorption, welche sie zu verdicken sucht. Anfangs überwiegt der erstere und die Lamelle wird dünner; allein das Herabsinken der Flüssigkeit verzögert sich durch zwei Ursachen, erstens wegen Verringerung der Masse und zweitens weil die allmähliche Absorption von Feuchtigkeit die Flüssigkeit wäfsriger macht und deren oberflächliche Zähigkeit, also der des Wassers nähert. Das hat denn zur Folge, dafs das Herabsinken der Flüssigkeit sich bald so verlangsamt, dafs die durch die Absorption vergröfserte Dicke überwiegt. Was die Spannung betrifft, so hat Hr. Dupré gefunden, dafs sie bei einer Seifenlösung aufserordentlich mit dem Wassergehalt variirt, und dasselbe mufs auch bei der Glycerinflüssigkeit stattfinden.

Mithin kann einerseits wegen der fortwährenden Absorption von Wasserdampf die Lamelle zu keiner Zeit ihres Daseyns zu einer grofsen Dünnheit gelangen, und andrerseits bleibt das Verhältnifs zwischen der oberflächlichen Zähigkeit und der Spannung so grofs, um Zerreifsungen schwierig zu machen, bis die Lamelle sich ein sehr grofses Verhältnifs von Wasser angeeignet hat. Diese beiden Umstände erklären das lange Bestehen vollkommen.

Schliefslich zeige ich, dafs bei der leichten Entwicklung

grofser Lamellen und dem Bestehen derselben die Rolle der Cohäsion eben so secundär ist wie die der inneren Zähigkeit. Wirklich weifs man, dafs von einer Flüssigkeit zur anderen die Cohäsion in demselben Sinne variirt wie der Coëfficient der Summe der Krümmungen in dem Ausdruck für den Capillardruck, ein Coëfficient, der nach den Untersuchungen des Hrn. Hagen und des Hrn. Dupré nichts anderes ist als die Spannung; da nun diese letztere beim Seifenwasser viel schwächer ist als beim reinen Wasser, so gilt von der Cohäsion nothwendig dasselbe, und dennoch giebt die Seifenlösung ungeheure Blasen und das Wasser keine.

IV. *Ueber die Absorption des Lichtes; von Paul Glan* [1]).

Die Absorption des Lichtes, deren nähere Erforschung sich die vorliegende Abhandlung zur Aufgabe gemacht hat, ist bereits der Gegenstand zahlreicher und umfassender Untersuchungen gewesen. Wenn man indefs das vorliegende reiche Material überblickt, so wird man finden, dafs es vorwiegend nach einer Richtung hin gesammelt ist; es bietet uns die Spectra einer grofsen Menge von Körpern, giebt uns also Aufschlufs über die relative Schwächung der einzelnen Farben, während die Anzahl derjenigen Untersuchungen, die die Menge des absorbirten Lichtes direct bestimmen, eine sehr geringe ist. Um daher unsere Kenntnifs nach dieser Richtung zu vervollständigen, wurden die folgenden Untersuchungen angestellt.

Der photometrische Apparat, dessen ich mich hierbei bediente, war im Wesentlichen ein Polarisationsphotometer,

1) Die Untersuchungen wurden in dem hiesigen physikalischen Laboratorium angestellt.

also ein Apparat bei dem die Gleichheit der beiden zu vergleichenden Lichtquellen durch das Verschwinden der Polarisationsfigur eines Krystalles angezeigt wird. Das Princip, auf dem diese Apparate beruhen, ist, dafs sich zwei rechtwinklig zu einander polarisirte Strahlen verhalten wie natürliches Licht, wenn sie entweder ganz aus natürlichem Lichte entstanden sind oder doch nur aus einem polarisirten Strahl, dessen Polarisationsebene mit einer der schliefslichen zu einander rechtwinkligen Hauptpolarisationsebenen zusammenfällt. Ein auf das Verschwinden einer Polarisationsfigur basirtes Polarimeter hat bereits Dove [1]) angegeben in seiner bekannten Abhandlung über die Darstellung des Weifs aus Complementarfarben und über die optischen Erscheinungen bei rotirenden Polarisationsapparaten. Das Verdienst, das Princip in dieser Allgemeinheit aufgestellt zu haben, gebührt Wild [2]), der in einer umfangreichen Abhandlung alle hierbei auftretenden Fragen sowohl bei Anwendung von natürlichem, als theilweise polarisirtem Licht in vollständiger Allgemeinheit gelöst hat.

Die specielle Anordnung des Apparates war folgende. (Siehe Taf. II, Fig. 1). In eine Messingröhre AA' ist seitlich ein Rohr BB' so eingesetzt, dafs der Winkel $BB'A'$ etwa 113°, also das Doppelte des Polarisationswinkels des Glases beträgt. Dicht vor dem Eintritt des zweiten Rohrs befindet sich ein Glassatz GG', der in dem längeren Rohre so befestigt ist, dafs seine spiegelnde Fläche parallel der Axe des Rohrs BB' ist. Bei AA' ist ferner ein zweites Rohr eingesetzt, das an seinem vorderen Ende C' einen kleinen Theilkreis trägt. Im Innern desselben befinden sich zwei Nicol, von denen der eine bei C befindliche im Rohre festsitzt, während der andere bei C' durch eine Messingfassung mit Alhidade um die Axe des Rohrs drehbar ist. Die Gröfse dieser Drehung konnte an dem Theilkreis abgelesen werden, der in halbe Grade getheilt war und mittelst eines Nonius Ablesungen auf Minuten gestattete.

1) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 110.
2) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 235.

Als Polariskop diente ein bei $A' A'$ eingesetztes Rohr, das bei L eine als Dispersor wirkende Linse, bei K eine senkrecht zur Axe geschliffene Kalkspathplatte und als Ocular eine starke Zerstreuungslinse O trug, um das Auge unendlich weitsichtig zu machen.

Die Einstellung des Apparates geschah in der Weise, dafs man durch das seitliche Rohr Licht einfallen liefs, das Polariskop durch einen drehbaren Nicol ersetzte, und diesen auf völlige Dunkelheit einstellte. Man war dann sicher, dafs die Polarisationsebene des Nicols mit der Einfallsebene des Glassatzes einen Winkel von 90° bildete, da der durch das Rohr BB' einfallende Strahl vollständig in der Einfallsebene polarisirt vom Glassatz reflectirt wurde. Drehte man dann den vorderen Nicol um 90°, liefs das Licht durch AA' einfallen und stellte durch Drehen des Rohres CC' wieder auf völlige Dunkelheit ein, so gelangten auf diesem Wege senkrecht zur Einfallsebene des Glassatzes polarisirtes Licht zum Auge des Beobachters. Bei gleichzeitiger Einwirkung beider Lichtquellen gingen also zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen durch die Krystallplatte K.

Zur richtigen Einstellung des Apparates ist es ferner nöthig, dafs die von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen ausgehenden Strahlenbündel zur Deckung gebracht werden. Lampenlicht ist nun meist zu wenig intensiv, um die Deckung der Schattenbilder der Durchschnittspunkte zweier Fadenkreuze als Mittel der Regulirung zu benutzen. Ich wandte daher folgendes Verfahren an. Zwei möglichst breite Glasfäden wurden senkrecht zu einander auf einen durchbohrten Kork befestigt, dessen anderes Ende mit geöltem Seidenpapier überzogen war. Liefs man nun, nachdem dieser Kork an Stelle des Polariskops in das Rohr AA' eingesetzt war, Licht von der einen Quelle in den Apparat fallen, so wirken die Glasfäden als Cylinderlinsen und es zeigt sich ein Kreuz von feinen Lichtlinien auf dem Papier. Der Durchschnittspunkt derselben wurde bezeichnet und der in entsprechender Weise durch die andere

Lichtquelle erzeugte Punkt mit jener Marke zur Deckung gebracht.

Bevor ich nun zur eigentlichen Methode der Messungen übergehe, möchte ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen, dessen Nichtbeachtung zwei nicht unwesentliche Fehlerquellen in die Messungen einführt. Auf jeden Punkt der Netzhaut des durch die Zerstreuungslinse *O* unendlich weitsichtig gemachten Auges des Beobachters werden zwei rechtwinklig zu einander polarisirte Strahlenbündel vereinigt, die von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen ausgehen. Gleichheit tritt demnach ein, wenn die Summe der Intensitäten der Einzelstrahlen des einen Bündels gleich ist der Summe der Intensitäten der Einzelstrahlen des andern Bündels, wenn also die Gleichung stattfindet:

$$1)\quad i^2 n = i'^2 n'$$

wo i und n die Amplitude und Anzahl der von der einen Lichtquelle ausgehenden Strahlen bezeichnet, i' und n' die entsprechenden Gröfsen beim andern Bündel. Man darf also aus dem Verschwinden der Polarisationsfigur keineswegs auf die Gleichheit der Intensität der Einzelstrahlen schliefsen.

Wenn nun ein Körper in den Gang des einen Bündels eingeschaltet wird, der die Amplitude der auffallenden Strahlen im Verhältnifs von x schwächt, so mufs die Intensität des andern Bündels in einem durch die Construction des Apparates bekannten Verhältnifs vermindert werden, um wieder ein gleichmäfsig erhaltenes Gesichtsfeld herzustellen. Man hat also die Gleichung:

$$2)\quad i^2 x^2 n = i'^2 a^2 n'$$

aus der man in Verbindung mit Gleichung 1) x^2 finden kann. Diese Betrachtung gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dafs die Anzahl der von der einen Lichtquelle zum Apparat gelangenden Strahlen durch den eingeschalteten Körper unverändert bleibt, eine Voraussetzung, die nicht erfüllt wird, wenn man bei der Bestimmung der Absorption von Flüssigkeiten längere Röhren anwendet, da hier die ganz unvermeidliche Reflexion die Anzahl der zum Apparat

gelangenden Strahlen vermehrt. In demselben Sinne wirkt auch eine Anordnung des Versuches, bei welcher man den eingeschalteten Körper den Strahlen der Lichtquelle direct aussetzt. Es trifft ihn dann ein divergend auffallendes Strahlenbündel, welches durch die Brechung im Körper concentrirter wird und es gelangen ebenfalls mehr Strahlen zum Apparat. Der aus dem zuletzt angegebenen Umstande entspringende Fehler ist besonders dann störend, wenn man Lösungen desselben Stoffes von verschiedener Dichtigkeit, also auch von verschiedenen Brechungsexponenten mit einander zu vergleichen hat, und man kann sich leicht überzeugen, wie merklich er ist, wenn man bei Anwendung von convergentem Licht den zu untersuchenden Körper einmal vor und einmal hinter der concentrirenden Sammellinse einschaltet. Derartige Messungen müssen daher mit möglichst kurzen Röhren, die im Verhältnifs zum Durchschnitt des Apparates möglichst grofsen Durchmesser haben und mit parallelem Licht angestellt werden. Denn man übersieht leicht, dafs ein parallel auffallendes Strahlenbündel durch die Brechung nur parallel mit sich selbst verschoben wird, ohne concentrirter zu werden. Vor den als leuchtende Quellen dienenden, vor den Röhren AA' und BB' befindlichen Glaslampen befanden sich daher in der Entfernung der Brennbreite, Convexlinsen, so dafs also nur paralleles Licht zum Apparat gelangte.

Die Messungen wurden nun in folgender Weise ausgeführt. Der zu untersuchende Körper wird zuerst vor AA' eingeschaltet. Ist dann i die Amplitude des einfallenden Strahles, k^2 der Schwächungscoëfficient des absorbirenden Mediums, so dafs also k^2 die Intensität des durchgelassenen Lichtes bezeichnet, wenn die des auffallenden gleich eins ist, α der Winkel, den die Polarisationsebene des Nicol C' mit der Polarisationsebene des Nicol C beim Verschwinden der Polarisationsfigur bildet, a die Schwächung, welche die Amplitude des Strahles beim Durchgang durch den Apparat erfährt, n die Anzahl der von dieser Lichtquelle zum Apparat gelangenden Strahlen, sind ferner i', n', a' die entspre-

chenden Gröfsen für die andere Lichtquelle, so hat man die Gleichung:

$$n\,(i k a \cos\alpha)^2 = n'\,(i' a')^2.$$

Schaltet man nun den zu untersuchenden Körper vor BB' ein und nennt den Winkel den die Polarisationsebene des Nicols C' jetzt mit der Polarisationsebene des Nicols C beim Verschwinden der Polarisationsfigur bildet β, so hat man die zweite Gleichung:

$$n\,(i a \cos\beta)^2 = n'\,(i' a' k)^2$$

und man erhält aus diesen beiden Gleichungen:

$$\text{I)}\quad k^2 = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}.$$

Ich erhalte also die Schwächungscoëfficienten des zu untersuchenden Körpers, wenn ich die beiden Winkel beobachte, um die ich den Nicol bei C' drehen mufs, damit die Polarisationsfigur verschwinde, während der Körper einmal vor AA', das andere Mal vor BB' eingeschaltet ist.

Diese Beobachtungsmethode gewährt besonders den Vortheil, dafs die Absorption, welche der Apparat selbst ausübt, vollständig herausfällt und es ist diefs um so wünschenswerther, da man weifs, dafs sich die Oberflächen und dem entsprechend auch die Transmissions- und Reflexionscoëfficienten des Gases ziemlich merklich mit der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ändern. Da ferner k^2 nur von dem einfachen Verhältnifs zweier Cos. abhängt, so entspricht einer gleichen Aenderung des Schwächungscoëfficienten bei dieser Anordnung eine gröfsere Drehung des Nicols C' als bei denjenigen Methoden, bei denen k^2 durch das Quadrat einer Kreisfunction gegeben ist.

Untersuchungen über die Absorption lassen sich im Wesentlichen auf die Beantwortung folgender Fragen zurückführen. Zunächst, wie ändert sich die Menge des absorbirten Lichtes bei den einzelnen Körpern mit der Farbe des auffallenden. Die Beantwortung dieser Frage haben zahlreiche spectralanalytische Versuche und besonders die berühmten Untersuchungen von Kirchhoff dahin gegeben, dafs sich die Absorption vorzugsweise auf diejenigen Farben erstreckt,

die der betreffende Körper bei der entsprechenden Temperatur aussendet.

In welcher Weise die Menge des absorbirten Lichtes von der Intensität des auffallenden abhängt, hat Bunsen durch überaus sorgfältige Versuche für die chemischen Strahlen nachgewiesen. Für die leuchtenden Theile des Spectrums hat O. Hagen durch Versuche an Krystallen und mehrere andere in Uebereinstimmung mit dem von Bunsen gefundenen Gesetzt gezeigt, dafs die Menge des absorbirten Lichtes proportional ist der Intensität des auffallenden, dafs sich mithin der Schwächungscoëfficient für verschiedene Dicken desselben Körpers durch eine Exponentialfunction darstellen läfst.

Mit Benutzung dieses ermittelte ich die Absorption verschiedener Lösungen auf folgendem Wege. Zwei Glasplatten, von denen die eine eine kleine kreisförmige Durchbohrung hatte, wurden mittelst eingelegter Kautschukringe durch Klemmschrauben, so gegen einen Glasring von 8^{cm} Durchmesser und 3^{cm} Höhe gedrückt, dafs sie wasserdicht schlossen. Darauf wurde das Gefäfs, durch die vorhin erwähnte kleine Durchbohrung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, gefüllt und sein Schwächungscoëfficient bestimmt. Nachdem diefs geschehen, wurde es auseinander genommen, dieselben Glasplatten auf einen Glasring von 8^{cm} Durchmesser und 1^{cm} Höhe festgeschraubt, und nachdem diefs Gefäfs mit derselben Flüssigkeit gefüllt war, auch dessen Schwächungscoëfficient bestimmt.

Durch die Kürze der angewandten Röhren und die Gröfse des Durchmessers, der etwa das achtfache des Durchschnitts des Apparates betrug, war man sicher, jegliche Reflexion vermieden zu haben und zugleich gewährte die Anwendung derselben Glasplatten zum Verschliefsen beider Röhren den Vortheil, dafs der Unterschied beider in Bezug auf die Absorption nur herrühren konnte aus der verschiedenen Dicke der durchstrahlten Substanzen und nicht etwa durch verschiedene Absorption und Reflexion der die Röhren verschliefsenden Glasplatten beeinflufst seyn konnte.

Die auf diese Weise erhaltenen Werthe der Schwächungscoëfficienten sind aber noch zusammengesetzter Natur. Bezeichnet man nämlich, wenn die Amplitude des auffallenden Lichtes gleich eins gesetzt wird, mit α die Ampliude des gebrochenen Strahles beim Uebergang aus Luft in Glas, mit α' dieselbe Gröfse beim Uebergang aus Glas in die zu untersuchende Flüssigkeit, mit k'^2 den Schwächungscoëfficienten des Glases, mit d' die Dieke der Glasplatten, wobei das Centimeter als Einheit angenommen ist und endlich mit k^2 der Schwächungscoëfficienten der zu untersuchenden Substanz auf dieselbe Einheit bezogen, so hat man die beiden Gleichungen:

$$(\alpha^2 \alpha'^2 k'^{d'} k^3)^2 = a^2$$
$$(\alpha^2 \alpha'^2 k'^{d'} k\,)^2 = b^2$$

wo a^2 und b^2 die für die beiden Gefäfse gefundenen Werthe der Schwächungscoëfficienten sind. Aus diesen beiden Gleichungen erhalte ich also direct den nur von der Absorption herrührenden Werth des Schwächungsquotienten für eine Schicht des absorbirenden Mediums von 1^{cm} Dicke in der Gleichung:

$$k^2 = \frac{a}{b}.$$

Sämmtliche Beobachtungen wurden mit dem nahezu homogenen Lichte eines rothen Glases angestellt, das vor dem Ocular befestigt war.

Die erste Substanz, deren Absorption ich für rothes Licht zu bestimmen suchte, war destillirtes Wasser. Die Hauptschwierigkeit, die sich diesem Versuch entgegenstellt, ist die Anwesenheit fremder gelöster Stoffe, die von dem Wasser fast unzertrennlich sind. Schon **Wild** beobachtete, dafs die Durchsichtigkeit des Wassers sich mit der Feinheit des angewandten Filters änderte und ich selbst hatte Gelegenheit zu beobachten, dafs destillirtes Wasser, welches mehrere Stunden gestanden hat, eine Aenderung des Schwächungscoëfficienten im Sinne einer Trübung erleidet. Diese Trübung ist wohl organischen Bildungen zuzuschreiben und man ist daher fast nur bei ganz frisch destillirtem Wasser

vor Verunreinigungen sicher. Für destillirtes Wasser, das durch ein feines Filter gegangen war, erhielt ich als Werth des Schwächungscoëfficienten für rothes Licht auf 1^{cm} als Längeneinheit bezogen:

$$k^2 = 0{,}9974.$$

Wild giebt für destillirtes Wasser, das durch sehr feines Filterpapier filtirt worden war, für weifses Licht und auf dieselbe Längeneinheit bezogen als Werth des Schwächungscoëfficienten an:

$$k^2 = 0{,}9977$$

zwei Werthe, die sehr gut mit einander übereinstimmen. Um jedoch auch den etwaigen Einflufs des Filters zu beseitigen und wenn möglich die Gränze der Durchsichtigkeit zu erreichen, verfuhr ich in folgender Weise. Käufliches destillirtes Wasser wurde mit allen nöthigen Vorsichtsmafsregeln mehrmals destillirt und sogleich nach der Destillation in die betreffenden Röhren zur Untersuchung der Absorption mittelst eines Heberrohrs gefüllt. Sämmtliche Gefäfse, mit denen das Wasser in Berührung kam, waren vorher auf das Sorgfältigste mit Salpetersäure gereinigt, so dafs also wohl die Reinheit des Wassers eine nur irgend erreichbare war. Es ergab sich als Werth des Schwächungscoëfficienten für rothes Licht

$$k^2 = 0{,}9988$$

ein Werth, der im Vergleich mit dem vorigen betrachtet wohl die Gränze der Durchsichtigkeit des Wassers bezeichnet.

Welchen Einflufs die Anwesenheit selbst geringer Mengen eines fremden gelösten Stoffes ausübt, zeigt folgender Versuch. Wasser, das zur Absperrung von Schwefelkohlenstoff gedient hatte, wurde, nachdem es mehrmals filtrit worden war, auf seine Absorption untersucht. Die hierbei gelöste Menge Schwefelkohlenstoff, die dem Wasser einen merklichen Geruch ertheilt, ist jedenfalls sehr klein und doch ergab sich für den Schwächungscoëfficienten:

$$k^2 = 0{,}9963$$

ein Werth, der unterhalb der beiden vorher angegebenen Zahlen liegt.

Die bisher angegebenen Fragen beziehen sich auf die Abhängigkeit der Absorption von der Veränderung entweder der Intensität oder Farbe des einfallenden Lichtes, während der Zustand des absorbirenden Mediums unverändert bleibt. Die folgenden Untersuchungen werden nun die Aenderungen der Absorption zu bestimmen suchen, wenn das einfallende Licht constant bleibt, der Zustand des absorbirenden Mediums dagegen variirt wird und zwar zunächst seine Dichtigkeit. Es handelt sich also um die Beantwortung der Frage, ob sich die Menge des absorbirenden Lichtes ändert, wenn die Masse des durchstrahlten Mediums dieselbe bleibt, seine Dichtigkeit aber variirt.

Es seyen $2n$ die Anzahl der Molecüle des gelösten Stoffes, die ein Lichtstrahlen bei Durchstrahlung einer Schicht der Lösung von 1^{cm} Dicke trifft, m die Anzahl der auf diesem Wege getroffenen Molecüle des Lösungsmittels, es seyen ferner k_1 und k_2 die Schwächungscoëfficienten eines Molecüles der betreffenden Körper, so ist der gefundene Werth des Schwächungscoëfficienten auf 1^{cm} als Längeneinheit bezogen gegeben durch die Gleichung:

$$k^2 = k_1^{2n} k_2^m.$$

Untersucht man nun eine Lösung, die in derselben Flüssigkeitsmenge nur halb so viel Molecüle des gelösten Körpers enthält, so hat man zweitens die Gleichung:

$$k'^2 = k_2^n k_2^m$$

wo k'^2 den beobachteten Werth des Schwächungscoëfficienten dieser Lösung bezeichnet. Wenn nun die durch ein Massentheilchen absorbirte Lichtmenge in beiden Lösungen dieselbe geblieben ist, so mufs die Gleichung stattfinden:

$$k \sqrt{k_2^m} = k'^2.$$

Untersucht man daher das Lösungsmittel allein, so ist der gefundene Werth des Schwächungscoëfficienten gleich k_2^m; man hat also alle Daten, um aus der ersten Lösung den Werth des Schwächungscoëfficienten der zweiten zu berechnen und aus der etwaigen Abweichung des berechneten

vom beobachteten Werthe die Aenderung der Absorption zu bestimmen.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Ein Maafsglas wurde bis zu einer bestimmten Marke mit dem Lösungsmittel gefüllt und darauf die zu lösende Substanz hineingeschüttet. Nachdem man dann den Schwächungscoëfficienten dieser Lösung bestimmt hatte, wurde das Maafsglas bis auf die Hälfte entleert und von Neuem durch Zugiefsen des Lösungsmittels bis zur oberen Marke gefüllt. Man erhielt somit eine Lösung, die in der Volumeneinheit nur halb so viel des gelösten Stoffes enthielt, als die vorige Lösung und in derselben Weise auch noch Lösungen von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$ Gehalt in Bezug auf die erste. Da die Flüssigkeit stets in demselben Gefäfs blieb, so dafs also durch Umgiefsen nichts verloren gehen konnte und man aufserdem das Zugiefsen bis zu einer bestimmten Marke bei einem gröfseren Flüssigkeitsvolumen bis auf verschwindend kleine Fehler genau abmessen kann, so hatte man vollkommene Sicherheit, dafs der Gehalt der verschiedenen Lösungen durch die obigen Zahlenverhältnisse genau wiedergegeben ist.

Der zuerst untersuchte Körper war eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, deren erste Colonne die Dichtigkeit der betreffenden Lösungen in Bezug auf die gelösten Körper angiebt, wobei die Dichtigkeit der concentrirtesten Lösung gleich eins gesetzt ist; die zweite Colonne enthält die beobachteten Werthe der Schwächungscoëfficienten und die folgenden Colonnen dieselben Werthe berechnet aus den durch die darüber stehenden Zahlen bezeichneten Lösungen, wobei die Lösung von der Dichtigkeit 1 mit I, die Lösung von der Dichtigkeit 0,5 mit II etc. bezeichnet ist. Der Schwächungscoëfficient des absoluten Alkohols, den man zur Berechnung dieser Werthe kennen mufste, wurde bestimmt zu:

$$k^2 = 0{,}9915.$$

Jod in Alkohol.

d	beob.	berechnet III	II	I
1	0,7548	—	—	—
0,5	0,8683	—	—	0,8635
0,25	0,9453	—	0,9291	0,9236
0,125	0,9855	0,9664	0,9590	0,9552

Die vorstehende Tabelle zeigt, dafs die berechneten Werthe stets kleiner sind als die beobachteten, und wir müssen daher schliefsen, dafs dieselbe Menge Jod bei verschiedener Dichtigkeit verschiedene Mengen Licht absorbirt.

Um nun zu prüfen, ob diefs Gesetz allgemeine Gültigkeit habe, wurde eine Reihe von Lösungen der Untersuchung unterworfen, deren Ergebnifs die folgenden Tabellen enthalten. Der Schwächungscoëfficient des hierbei als Lösungsmittel benutzten Schwefelkohlenstoffs wurde bestimmt zu:

$$k^2 = 0{,}9745,$$

der des destillirten Wassers zu:

$$k^2 = 0{,}9988.$$

Jod in Schwefelkohlenstoff.

d	beob.	berechnet II.	I.
1	0,7548	—	—
0,5	0,8839	—	0,8577
0,25	0,9767	0,9281	0,9142.

Na Cl in HO.

d	beob.	berechnet I.
1	0,9883	—
0,5	0,9982	0,9928

Die Lösung I enthielt 20gr Kochsalz in 140 CC. destillirten Wassers.

Zweifach-chromsaures Kali.

d	beob.	berechnet I.
1	0,9900	—
0,5	0,9969	0,9937

Schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser.

d	beob.	berechnet II	berechnet I
1	0,8740	—	—
0,5	0,9434	—	0,9337
0,25	0,9768	0,9713	0,9650

Die vorstehenden Tabellen zeigen sämmtlich die nämliche Abweichung wie die Lösung von Jod in Alkohol, und wir können daher als das Ergebnifs dieser Untersuchung hinstellen, dafs die Menge des von der Masseneinheit einer Substanz absorbirten Lichtes nicht constant ist, sondern von der Dichtigkeit abhängt und mit dieser wächst.

Nachdem somit der Einflufs, den eine Veränderung der Dichtigkeit auf die Absorption ausübt, bekannt ist, wenden wir uns zu der Beantwortung der Frage, in welcher Weise eine Aenderung des die einzelnen Molecüle des absorbirenden Körpers umgebenden Mediums auf die Menge des absorbirten Lichtes einwirke. Wir haben also die Schwächungscoëfficienten von Lösungen zu bestimmen, die in der Volumenheit des Lösungsmittels dieselbe Gewichtsmenge des absorbirenden Mediums enthalten, bei denen sich also der absorbirende Körper im Zustande gleicher Dichtigkeit befindet. Als besonders geeignet zur Untersuchung werden solche Körper seyn, die eine möglichst grofse Anzahl von Lösungsmitteln bieten und die zugleich die Sicherheit gewähren, dafs das Molecül des absorbirenden Körpers in den verschiedenen Lösungsmitteln chemisch unverändert ist. Beide Bedingungen werden vollständig vom Jod erfüllt und seine Lösungen wurden daher als besonders geeignet der Untersuchung unterworfen. Die Untersuchungen wurden nun in der Weise angestellt, dafs 0,075 Gr. Jod in 140 CC.

der verschiedenen Flüssigkeiten gelöst und die Schwächungscoëfficienten dieser Lösungen bestimmt wurden. Um etwaige Wägungsfehler möglichst zu eliminiren, wurden von jeder Flüssigkeit zwei Lösungen hergestellt, die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, deren erste Colonne die Lösungmittel, deren zweite die zugehörigen Werthe der Schwächungscoëfficienten angiebt.

0,075 Gr. Jod in 140 CC. Flüssigkeit.

Schwefelkohlenstoff	0,7548
Chloroform	0,7841
Benzin	0,8402
Aether	0,9108
Alkohol	0,9453.

Die Beobachtungen zeigen, dafs die Menge des von der Masseneinheit absorbirten Lichtes des im Zustande gleicher Dichtigkeit in verschiedenen Flüssigkeiten gelösten Jods je nach dem Lösungsmittel verschieden ist, so dafs also die Menge des absorbirten Lichtes von der Natur des die einzelnen Molecüle umgebenden Mediums abhängt.

Es fragt sich nun, ob sich zwischen den in der obigen Tabelle angeführten Flüssigkeiten nicht noch andere physikalische Beziehungen auffinden lassen, die uns vielleicht auf den Grund der verschiedenen Absorption führen, und es zeigt sich folgender Zusammenhang. Die Reihenfolge der Flüssigkeiten ist genau dieselbe wie die, welche man erhält, wenn man sie nach ihrer Durchlafsfähigkeit für die Wärmestrahlen einer Gaslampe ordnet. In der folgenden Tabelle sind die den beiden Absorptionen entsprechenden Werthe neben einander gestellt; die Zahlen der zweiten Colonne geben die Intensität der durchgelassenen Wärmestrahlen für die vorstehenden Flüssigkeiten an, die Zahlen der dritten Colonne die Schwächungscoëfficienten des Jod in den betreffenden Lösungen für rothes Licht. Die Zahlen der zweiten Colonne sind einer Arbeit Tyndall's über Wärmestrahlung und Absorption entlehnt.

Directe Strahlung	1	1
Schwefelkohlenstoff	0,83	0,7548
Chloroform	0,73	0,7841
Benzin	0,60	0,8402
Aether	0,41	0,9108
Alkohol	0,30	0,9453.

Die obigen Zahlen zeigen, dafs der Schwächungscoëfficient des Jod in den verschiedenen Lösungen nicht nur um so gröfser wird, je kleiner die Durchlafsfähigkeit für die Wärme ist, sondern dafs auch die Zunahme von einer Flüssigkeit zur andern ungefähr in demselben Verhältnifs steht wie die Abnahme der entsprechenden Werthe für die strahlende Wärme stattfindet. Nimmt man hinzu, dafs die Diathermansie des Jod gröfser ist, als die aller betrachteten Flüssigkeiten, eine Thatsache, die aus dem Werth für die Intensität der von einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff durchgelassenen Wärmestrahlen

$$k^2 = 0{,}81$$

hervorgeht und dafs die Absorption des Joddampfes für das von einem rothen Glase durchgelassene Licht die aller untersuchten Lösungen übertrifft, wie man aus einer Vergleichung der Spectra des Joddampfes und der Lösung von Jod und Schwefelkohlenstoff ersehen kann, so kann man den Satz aussprechen, dafs die Menge des von der Masseneinheit absorbirten rothen Lichtes des in verschiedenen Flüssigkeiten im Zustande gleicher Dichtigkeit gelösten Jods sich um so mehr der vom Joddampf absorbirten Menge nähert, je näher die Durchlafsfähigkeit des Lösungsmittels für die strahlende Wärme der des Jod steht.

Es bleibt nun noch die Frage übrig, wie sich die Absorption des Lichtes mit der Temperatur ändere. Die Anzahl der nach dieser Richtung hin gemachten Untersuchungen ist eine sehr geringe und einem der ersten Experimentatoren auf diesem Gebiete, Brewster, verdanken wir auch die meisten Angaben. Bekannt ist der Einflufs der Wärme auf die rothen Dämpfe der salpetrigen Säure. Es

gelang ihm dieselben, ohne dafs eine Zersetzung eintrat, so weit zu erhitzen, dafs sie vollständig schwarz wurden; bei ihnen bewirkt also eine Erhöhung der Temperatur eine starke Zunahme der Absorption. Dieselbe Wirkung fand er auch bei einem dunkelrothen Glase, das durch Erwärmen vollständig undurchsichtig wurde, während ein purpurfarbiges Glas, das bei gewöhnlicher Temperatur vorzugsweise die mittleren Theile des Spectrums absorbirte, denselben bei höherer Temperatur besser durchliefs. Ich selbst habe Versuche an farbigen Gläsern angestellt, die gleichfalls sowohl eine Zunahme als Abnahme der Absorption mit wachsender Temperatur zeigten. Ein gelbes Glas nahm bis zum Rothglühen erhitzt einen dunkel rothbraunen Ton an; beim Erkalten ging es allmählig in Gelbbraun und das urprüngliche Gelb über. Es zeigt sich also hierbei eine Zunahme der Absorption und zwar für Gelb und Gelbgrün in stärkerem Maafse als für die weniger brechbaren Theile des durchgelassenen Lichtes, wie aus dem Vorherrschen des rothen Tones bei höherer Temperatur hervorgeht. Ein geblich grünes Glas wurde durch Erhitzen vollständig dunkel und ging beim Erkalten durch ein schmutziges Braungrün allmählig in den ursprünglichen Farbenton zurück. Ein blaugrünes Glas wurde bis zum Rothglühen erhitzt bedeutend weniger undurchsichtig als das vorige und nahm beim Erkalten einen deutlich gelbgrünen Ton an, der allmählig in eine bläulichere Färbung überging, so dafs das Glas bei völliger Ausgleichung der Temperaturen einen dunkleren Farbenton hatte, als vor dem Erhitzen. Man kann diese Farbenübergänge am besten beobachten, wenn man ein längeres Glasstückchen nur an einer Ecke zum Rothglühen bringt, so dafs die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Färbungen des durchgelassenen Lichtes neben einander auftreten. Alle drei Gläser zeigen demnach dieselbe Erscheinung, nämlich eine Zunahme der Absorption mit wachsender Temperatur und zwar um so stärker, je gröfser die Brechbarkeit des durchgehenden Lichtes ist. Ganz entgegengesetzt verhielt sich ein dunkel himmelblaues

Glas. Während es noch deutlich wahrnehmbar glühte, war es mit einem röthlich weifsen Ton viel durchsichtiger als bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erkalten ging es in einen mehr und mehr violetten Ton über und war als es die Temperatur der Umgebung völlig angenommen hatte, dunkler als vorher.

Dieselbe Erscheinung wurde bei demselben Glasstück mehrmals hervorgerufen. Hier zeigt sich also eine starke Abnahme der Absorption mit wachsender Temperatur, die für die Strahlen von geringerer Brechbarkeit stärker ist, so dafs der Körper, während er noch bei Tageslicht deutlich wahrnehmbares rothes Licht aussandte, schon für die meisten Farben ziemlich durchsichtig war.

Als gemeinsames Resultat dieser Untersuchungen über den Einflufs der Wärme können wir daher hinstellen, dafs sich bei den untersuchten Körpern die Menge des von der Masseneinheit absorbirten Lichtes mit der Temperatur ändert und zwar für Strahlen von verschiedener Brechbarkeit meist verschieden.

Wir wollen nun in Folgendem untersuchen, welche Schlüsse sich über das Wesen der Absorption aus den oben angeführten Untersuchungen ziehen lassen. Nach der einen Erklärung, deren Urheber Wrede ist, ist die Absorption eine Interferenzerscheinung hervorgerufen durch die im Innern des Körpers stattfindenden Reflexionen. Indefs diese Annahme, wie jede andere die ihren Erklärungsgrund innerhalb der Cauchy'schen Theorie sucht, die also die Absorption zurückführt auf eine verschiedene Vertheilung der Bewegung im Aether, also in einem aus materiellen Punkten bestehenden Medium, dessen gegenseitige Anziehungs- oder Abstofsungskräfte nur Functionen der Entfernung sind, steht im Widerspruch mit dem Princip der lebendigen Kräfte und ist daher zu verwerfen.

Nach einer zweiten Erklärung ist die Ursache der Absorption eine Uebertragung der Aetherbewegung an die ponderablen Molecüle. Man kann sich hierbei die Bewegung

der letzteren auf zweifache Art vorstellen, einmal als Oscillation des ganzen Molecüls um seine Gleichgewichtslage und dann als Vibration innerhalb des Molecüles, bei denen das letztere seinen Ort als Ganzes nicht ändert. Beide Arten der Bewegung wollen wir einer nähern Betrachtung unterziehen. Die Bewegungen der ersten Art müssen wesentlich abhängen von den Elasticitätskräften, die ein Theilchen in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen suchen. Die Absorption müfste sich also wesentlich mit der Elasticität eines Körpers ändern, eine Forderung, der die Erfahrung nicht entspricht. Ich erinnere an Brom und Chlor, die im flüssigen und dampfförmigen Zustande dieselbe Durchlafsfarbe haben, an Wasser und andere farblose Körper, bei denen die Absorption in den verschiedenen Aggregatzuständen fast gleich bleibt, um zu zeigen, dafs die Annahme einer Uebertragung der Aetherbewegung an die ponderablen Molecüle, bei denen die letzteren um ihre Ruhelage oscilliren, sich den Erscheinungen nicht gut anschliefst. Es bleibt demnach nur die zweite Annahme übrig, dafs die Schwingungen des Aethers, Vibrationen innerhalb des Molecüles hervorrufen. Eine genaue Theorie müfste nun zu den auf ein Aetheratom wirkenden Kräften, die von den umgebenden Atomen herrühren, noch solche hinzufügen, die von bewegten Centren ausgehen. Der mathematische Ausdruck dieser Hypothese sind partielle Differentialgleichungen mit variablen Coëfficienten für die Bewegung eines Aethertheilchens, die indefs in der Allgemeinheit, wie sie hier auftreten, für mich nicht lösbar waren und daher keine physikalische Deutung zuliefsen, die sie als Kriterien für die Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung hätte brauchbar machen können. Ich werde daher in Folgendem an einer einfacheren mathematischen Betrachtung zu zeigen versuchen, dafs sich die wesentlichsten Erscheinungen der Absorption aus der vorher erwähnten Annahme erklären lassen. Ich beschränke mich hierbei auf die Betrachtung eines Massenpunktes des Molecüles, dessen Bewegung ich zu bestimmen suchen werde, eine Vereinfa-

chung, wie sie Helmholtz in seiner berühmten Abhandlung über Combinationstöne angestellt hat.

Suchen wir nun die Kräfte zu bestimmen, die auf einen solchen Massenpunkt wirken. Zunächst können wir den Einflufs der Aetherbewegung auffassen, als die Wirkung einer periodischen Kraft, deren Periode der Oscillationsdauer des einfallenden Lichtstrahles gleich ist; wir wollen sie bezeichnen durch $d \sin nt$, wo $\frac{n}{2\pi}$ die Schwingungszahl des erregenden Strahles ist. Wir wissen ferner, dafs alle Körper auch bei gewöhnlicher Temperatur Wärme ausstrahlen, die je nach dem strahlenden Körper verschieden ist und wir müssen daraus auf eine oscillirende Bewegung der Körpermolecüle schliefsen. Zu der von den durchgehenden Lichtstrahlen herrührenden periodischen Kraft tritt also noch eine zweite Kraft, die durch die von den umgebenden Molecülen ausgehenden Wärmestrahlen ausgeübt wird; bezeichnen wir sie mit $e \sin (n't - \varepsilon)$, wo $\frac{n'}{2\pi}$ die Schwingungszahl der von den umgebenden Molecülen ausgehenden Wärmestrahlen bedeutet. Die Wirkung dieser Schwingungsbewegungen, deren Erregungsstellen dem sollicitirten Massenpunkt m unendlich nahe sind, dürfen nicht mehr als unendlich klein betrachtet werden und wir müssen daher e als sehr grofs gegen d annehmen. Zugleich sind die Bewegungen des Massenpunktes m nicht mehr als unendlich klein zu betrachten und die auf ihn wirkenden elastischen Kräfte sind daher nicht mehr den Entfernungen von der Gleichgewichtslage proportional, sondern auch von dem Quadrat der Entfernung abhängig. Endlich müssen wir noch eine Kraft hinzufügen, proportional der Geschwindigkeit, die den Aetherwiderstand repräsentirt, analog dem Widerstande, den die Luft einem tönenden Körper entgegensetzt. Wir haben also für die Bewegung des Massenpunktes m die Gleichung:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - a^2 x - b^2 x^2 - c^2 \frac{dx}{dt} - d \sin nt - e \sin (n't - \varepsilon).$$

Integriren wir diese Differentialgleichung mittelst der Methode, die **Helmholtz** in der oben citirten Abhandlung angewandt hat, so erhalten wir

$$x = l x_1 + l^2 x_2,$$

wobei die Glieder dritter und höherer Ordnung vernachlässigt sind. Die Glieder der rechten Seite sind bestimmt durch die Gleichungen:

$$1)\quad l x_1 = \frac{\vartheta \sin(nt - \alpha)}{\sqrt{(a^2 - mn^2)^2 + c^4 n^2}} + \frac{e \sin(n't - \alpha')}{\sqrt{(a^2 - mn'^2)^2 + c^4 n'^2}}$$
$$+ Ce^{-\frac{c^2 t}{2m}} \sin\left(\frac{1}{m}\sqrt{a^2 m - \frac{c^4}{4}} + \gamma\right).$$

$$2)\quad l^2 x_2 = -\frac{b^2}{2a^2}\left[\frac{\vartheta^2}{(a^2 - mn^2)^2 + c^4 n^2} + \frac{e^2}{(a^2 - mn'^2)^2 + c^4 n'^2}\right]$$
$$-\frac{b^2}{2}\left[\frac{\vartheta^2 \cos^2(nt - \beta)}{[(a^2 - mn^2)^2 + c^4 n^2]\sqrt{(a^2 - 4mn^2)^2 + 4c^4 n^2}}\right]$$
$$-\frac{b^2}{2}\left[\frac{e^2 \cos^2(n't - \beta')}{[(a^2 - mn'^2)^2 + c^4 n'^2]\sqrt{(a^2 - 4mn'^2)^2 + 4c^4 n'^2}}\right]$$
$$+\frac{b^2 \vartheta e}{\sqrt{(a^2 - mn^2)^2 + c^4 n^2}\,\sqrt{(a^2 - mn'^2)^2 + c^4 n'^2}}$$
$$\left\{\frac{\cos[(n - n')t - \gamma']}{\sqrt{[a^2 - m(n - n'^2]^2 + c^4(n - n')^2}} - \frac{\cos[(n + n)t - \gamma'']}{\sqrt{[a^2 - m(n + n')^2]^2 + c^4(n + n')^2}}\right\}$$

In der Gleichung 2) sind hierbei die Glieder mit dem Factor $Ce^{-\frac{c^2 t}{2m}}$ vernachlässigt worden, da sie wegen dieses Factors doch bald verschwindend klein werden. Um nun den Intensitätsverlust des durchgehenden Lichtes zu bestimmen, müssen wir den Zuwachs an lebendiger Kraft kennen, den der Massenpunkt in Folge der Einwirkung der durch die Gröſse $d \sin nt$ repräsentirten Aetherbewegung erleidet und zwar während der Zeit, die für den Lichtstrahl nöthig ist, um einen wahrnehmbaren Eindruck auf der Netzhaut hervorzurufen. Wir bilden also den Ausdruck $\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ und integriren von 0 bis $\frac{2\pi h}{n}$, wo h die Anzahl der Oscillationen bedeutet, die zur Erzeugung einer

Lichtempfindung nöthig sind. Setzen wir dann in diesem Ausdruck ϑ gleich Null, so erhalten wir die lebendige Kraft, die der Bewegung des Massenpunktes m vor Einwirkung der Aetherbewegung $d \sin nt$ entspricht; die Differenz dieser beiden Ausdrücke giebt uns also die lebendige Kraft der übertragenen Bewegung d. h. ein Maafs für die Menge des absorbirten Lichtes. Berücksichtigen wir nun, dafs sich h gleichzeitig mit n ändert, so dafs sich stets verhält

$$\frac{h}{n} = \frac{h'}{n'} = \ldots\ldots = \text{const.}$$

dafs ferner hh' usw. mit Vernachlässigung von Gröfsen höherer Ordnung stets als ganzzahlig zu betrachten sind und die Glieder, welche die Producte zweier Kreisfunction enthalten, verschwinden, so hat man als Maafs für die Menge des absorbirten Lichtes den Ausdruck:

$$A^2 = \frac{n^2 d^2 \text{ const.}}{(a^2 - m n^2)^2 + c^4 n^2}$$
$$+ \frac{b^4 d^2 e^2}{[(a^2 - m n^2)^2 + c^4 n^2]\,[(a^2 - m n'^2)^2 + c^4 n'^2]} \cdot$$
$$\left\{ \frac{(n - n')^2 \text{ const.}}{[a^2 - m(n - n')^2]^2 + c^4 (n - n')^2} + \frac{(n + n')^2 \text{ const.}}{[a^2 - m(n + n')^2]^2 + c^4 (n + n')^2} \right\}$$

wobei die Glieder, welche höhere Potenzen von ϑ enthalten, als die zweite wegen der Kleinheit von ϑ gegen e vernachlässigt worden sind. Betrachten wir zunächst den in der geschweiften Klammer enthaltenen Ausdruck. Das erste Glied desselben wird, wenn wir $(n - n')$ in der Weise variiren lassen, dafs sich entweder n ändert und n' constant bleibt oder n constant bleibt und n' sich ändert, ein Maximum für denjenigen Werth von $(n - n')$, der der Gleichung

$$(n - n') = \frac{a}{\sqrt{m}}$$

genügt, für den also die Differenz der Schwingungszahlen des einfallenden Lichtstrahles und der von den umgebenden Molecülen ausgesandten Strahlen gleich ist der Schwingungszahl derjenigen periodischen Bewegung, die der Massenpunkt nur in Folge seiner eigenen elastischen Kräfte ausführen

würde, die also seiner Eigenfarbe entspricht. Da nun bei der verhältnifsmäfsig geringen Ausdehnung des Spectrums sowohl n wie n' den Eigenfarben des absorbirenden Körpers ziemlich nahe liegt, so fallen die Werthe von n oder n' die dem Maximum entsprechen, jedenfalls weit aufserhalb der wirklich vorkommenden Werthe. Ebenso ergiebt sich für das zweite Glied der Klammer ein Maximum für den Werth von $(n+n')$ der durch die Gleichung

$$(n+n') = \frac{a}{\sqrt{m}}$$

gegeben ist und dieselben Betrachtungen wie vorher zeigen, dafs auch dieses Glied innerhalb der vorkommenden Werthe kein Maximum hat. Berücksichtigt man ferner, dafs sich die beiden Glieder bei variirendem n in entgegengesetztem Sinne ändern, so kann man für die Klammer einen constanten Mittelwerth K setzen und erhält also als Ausdruck für die lebendige Kraft der übertragenen Bewegung die Gleichung:

$$A^2 = \frac{n^2 d^2 \text{ const.}}{(a^2 - m n^2)^2 + c^4 n^2} + \frac{b^4 d^2 e^2 K}{[(a^2 - m n^2)^2 + c^4 n^2][(a^2 - m n'^2)^2 + c^4 n^2]}.$$

Zunächst sehen wir dafs bei constanten Werthen der anderen Gröfsen A^2 proportional ist d^2, d. h. dafs die Menge des absorbirenden Lichtes proportional ist der Intensität des einfallenden Strahles. Aus der Formel ergiebt sich also das von Bunsen beobachtete Gesetz für die Abhängigkeit der Menge des absorbirten Lichtes von der Intensität des auffallenden Lichtes.

Variiren wir ferner die Dichtigkeit des absorbirenden Mediums, so bleibt a und b unverändert, da wir annehmen, dafs die Aetherbewegung nur Oscillation innerhalb des Molecüles hervorruft, ebenso e und n', aber nicht in gleicher Weise d. Wir wissen nämlich, dafs mit der Dichtigkeit der Brechungsexponent abnimmt, dafs also in einem weniger dichten Körper auch die Dichtigkeit des Aethers geringer ist. Bei gleicher Amplitude der Bewegung ist demnach in den Körpern mit gröfserem Brechungsexponenten auch die

lebendige Kraft der das Molecül umgebenden Aetherbewegung gröfser, als bei den Körpern mit kleinerem Brechungsexponenten, d. h. d^2 ist bei dem ersteren gröfser, als bei dem letzteren. Bei Lösungen desselben Körpers in demselben Lösungsmittel, aber von verschiedener Dichtigkeit mufs also die Masseneinheit des absorbirenden Mediums in den dichteren Lösungen mehr absorbiren, was in Uebereinstimmung mit dem vorher Gefundenen ist.

Lassen wir jetzt den Zustand des Körpers unverändert und variiren nur die Farbe des auffallenden Lichtes, so bleiben a, b, e, n' constant und es ändert sich nur n. Der n enthaltende Factor des ersten Gliedes

$$\frac{n^2}{(a^2 - mn^2)^2 + c^4 n^2}$$

wird aber ein Maximum, wenn n den durch die Gleichung

$$n^2 = \frac{a^2}{m}$$

gegebenen Werth annimmt. Der Factor des zweiten Gliedes

$$\frac{1}{(a^2 - mn^2)^2 + c^4 n^2}$$

wird ein Maximum für den durch die Gleichung

$$n^2 = \left(\frac{a^2}{m} - \frac{c^4}{2m^2}\right)$$

gegebenen Werth von n, ein Werth, der dem vorigen gleich gesetzt werden kann, wenn man berücksicktigt, dafs die dem Aetherwiderstand entsprechende Constante c^2 jedenfalls sehr klein ist und ihr Quadrat daher gewifs vernachlässigt werden kann.

Die Bedingung des Maximums der beiden Glieder für verschiedene Werthe von n besagt aber, dafs die Menge des absorbirten Lichtes ein Maximum wird, wenn die Farbe des durchgehenden Lichtes mit der Eigenfarbe des absorbirenden Körpers zusammenfällt, wie es dem Kirchhoff'schen Gesetz entspricht.

Vergleichen wir ferner die Absorption desselben Körpers unter sonst gleichen Umständen in verschiedenen Lösungsmitteln, so bleiben a, b, n constant, während sich n' ändert.

Es tritt dann für das zweite Glied bei constantem n ein Maximum ein, wenn n' die Gleichung

$$n'^2 = \frac{a^2}{m} - \frac{c^4}{2m^2}$$

erfüllt, wenn also die von den umgebenden Molecülen herrührenden Strahlen mit den vom absorbirenden Molecül ausgesandten gleiche Schwingungsdauer haben. Am gröfsten wird daher unter übrigens gleichen Umständen die Menge des absorbirenden Lichtes seyn, wenn das Molecül von gleichartigen Molecülen umgeben ist, während sie um so kleiner wird, je mehr sich die Schwingungszahlen beider von einander entfernen. Dem schliefsen sich nun auch die Beobachtungen vollkommen an. Wir müssen nämlich schliefsen, dafs die Eigenfarben der verschiedenen Lösungsmittel des Jod um so mehr von seiner eigenen verschieden sind, je mehr die Werthe ihrer Durchlafsfähigkeit für einen bestimmten Strahlencomplex von dem des Jod abweichen. Die Reihenfolge der in der letzten Tabelle enthaltenen Flüssigkeiten giebt uns also zugleich ein Urtheil über den Grad der Verschiedenheiten ihrer Emission verglichen mit dem Jod und die Werthe der zugehörigen Schwächungscoëfficienten zeigen, dafs die Absorption eine um so gröfsere ist, je näher die lösenden Flüssigkeiten in Bezug auf ihre Diathermansie dem Jod stehen. Zugleich zeigt die obige Formel, dafs bei constantem n' die Unterschiede für verschiedene Werthe von n um so gröfser seyn werden, je näher n' seinem Maximalwerth steht. Am Characteristischsten wird daher das Spectrum seyn, wenn das absorbirende Medium aus lauter gleichartigen Molecülen besteht und die Unterschiede zwischen den am meisten und am wenigsten absorbirten Farben werden um so kleiner werden, je mehr die Eigenfarben des absorbirenden Molecüls von der seiner Umgebung verschieden ist. Dem entsprechend sind die Spectra der verschiedenen Jodlösungen. Das Spectrum der Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gleicht völlig dem des Joddampfes, während jede folgende Lösung

die mittleren vom Jod so stark absorbirten Farben um so mehr hervortreten läfst, je weiter sie in der obigen Reihenfolge vom Schwefelkohlenstoff entfernt ist.

Es bleibt nun nur noch übrig den Einflufs zu untersuchen, den eine Veränderung der Temperatur auf die Absorption bei ein und demselben Körper ausübt.

Kirchhoff giebt in seinen berühmten Untersuchungen über das Sonnenspectrum an, dafs sich das Emissionsspectrum eines Körpers mit wachsender Temperatur in sehr verschiedener Weise ändere. Es wächst die Intensität der Ausstrahlung für Strahlen von verschiedener Brechbarkeit sehr verschieden, so dafs die am meisten hervortretenden Linien bei verschiedenen Temperaturen andere seyn können. Bleibt nun die am meisten charakteristische Linie mit wachsender Temperatur dieselbe, so dafs ihre Intensität zunimmt, so kann man diefs auf unsere einfache Betrachtung angewendet so auffassen, als ob n' constant bleibt und e wächst. In diesem Falle wird also die Absorption mit wachsender Temperatur zunehmen. Werden dagegen andere Linien des Emissionsspectrums bei höherer Temperatur die hellsten, so kann man diefs als eine Aenderung von n' auffassen, die je nachdem n' der Eigenfarbe des absorbirenden Körpers näher gekommen ist oder sich von ihr entfernt hat, eine Zu- oder Abnahme der Absorption mit wachsender Temperatur bedingen würde. Zugleich sieht man, worauf schon oben aufmerksam gemacht worden ist, dafs eine Aenderung von n' eine für die verschiedenen Farben verschiedene Aenderung der Absorption nach sich ziehen würde und man hat daher auch für die Erscheinungen bei erhitzten Gläsern, bei denen sich theils eine Zunahme, theils eine Abnahme der Absorption mit wachsender Temperatur zeigte und zwar verschieden für Strahlen von verschiedener Brechbarkeit, eine Deutung in der obigen Formel.

Wenn nun auch die eben angestellten einfachen mathematischen Betrachtungen gewifs nicht den Anspruch einer exacten Theorie erheben dürfen, wenn auch die aufgestellten Formeln die Erscheinungen keineswegs in aller Strenge

umfassen, so geben sie doch ein ziemlich getreues Bild derselben in grofsen Zügen und dürften wohl dazu beitragen, die Annahme wahrscheinlich zu machen, dafs die Absorption des Lichtes herrührt von den Oscillationen, die die Aetherbewegung innerhalb der Molecüle hervorruft.

Berlin, den 17. Juni 1870.

V. *Nachtrag zu den Untersuchungen über das Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz; von Dr. Hermann Herwig.*

§. 1.

Zu den in diesen Annalen (Bd. 137, S. 19 und 592) gedruckten beiden Abhandlungen erlaube ich mir noch einiges Nachträgliche zu veröffentlichen, da ich wohl erst über einige Zeit meine Untersuchungen weiter werde verfolgen können und dieses dann mit einem neuen Apparate und in gröfserem Maafsstabe zu thun gedenke. Die jetzt zu machenden Mittheilungen schliefsen sich den früheren unmittelbar an und wurden bereits auszüglich am 2. August 1869 in einer Sitzung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn vorgetragen.

Zunächst untersuchte ich in dem früheren Apparate und nach der gewohnten Methode das Aethylbromid C_2H_5Br, wobei es mir durch zweckmäfsige Befestigungen an dem Apparate gelang, bis zu etwas höheren Drucken die Versuche auszudehnen. Das Präparat hatte Hr. Prof. Kekulé die Güte, in ganz besonderer Reinheit speciell für diese Untersuchung herstellen zu lassen. In der folgenden Tabelle sind, wie früher, die zusammengehörigen Volumen v in Cubikcentimetern und Drucke p in Millimetern Queck-

silberhöhe bei 0°, sowie die Producte *pv* für vier Temperaturen angegeben. Die während der Versuche in der Röhre neben dem Dampfe vorhandene Luftmenge betrug 0,29 Cubikcentim. bei 760mm Druck und 0°. Das angewandte Gewicht Aethylbromid war 0,1822 Gramm.

(Siehe Tabelle I).

In den über dem ersten Horizontalstriche für jede Temperatur verzeichneten Volumen war merklich Flüssigkeit niedergeschlagen und also gesättigter Dampf vorhanden. Man sieht, dafs auch hier wieder, wie beim Aethyläther und beim Wasser, eine besondere Adhäsion des Dampfes an den Wänden des Apparates auftritt; der schon gesättigte Dampf wächst noch in seiner Spannung, wenn das Volumen abnimmt.

Die drei letzten Temperaturen haben schliefslich in verschiedenen Volumen constante Producte *pv*, d. h. constante Dampfdichten ergeben. Bezeichnet man diese constanten Producte mit PV, während p_1 und v_1 Spannung und Volumen gerade an der Sättigungsgränze bedeuten, und berechnet man mit der in den vorigen Abhandlungen verwandten Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595\sqrt{a+t}$ die Volumen v_1 des rein gesättigten Dampfes für diese Temperaturen, so erhält man folgendes:

Tabelle II.

Temperatur	25	35	43
PV	31151	32229	33080
Dampfdichte	3,753	3,749	3,747
Mittlere Dampfdichte 3,750			
PV nach dem Mittel corrigirt	31176	32220	33054
$0{,}0595\sqrt{a+t}$	1,02715	1,044225	1,057696
Daraus $p_1 v_1$	30352	30855	31251
p_1	474,8	689,5	904
v_1	63,9	44,8	34,6

Zu Seite

	$p\,v$	43° v	p	$p\,v$
2		20,39	904,21	
4		32,62	895,96	
7		34,11	894,27	
8		34,31	894,56	
9	31058	35,6	891,51	31738
10	31093	36,47	878,23	32029
11	31508	41,14	777,83	32000
13	31783	59,77	544,19	32526
14	31977	78,68	415,78	32714
	32034	92,55	354,09	32771
	32090	103,47	[illegible]	[illegible]

	23498	115,608	203,25
	23560	120,359	195,74
	23507	124,607	188,65
	23517	127,77	184,06
	23520	134,338	175,08
	23517	141,899	166,32
	23548	145,783	161,53
	23489	145,813	161,09
,6570	23529	146,473	160,64
	[illegible]	[illegible]	160,24

Es zeigt sich die Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595 \sqrt{a+t}$ also auch beim Aethylbromid innerhalb der untersuchten Tem-

50°

p	pv		Dampfdichte
856,64			
856,383			
821,444	23469		2,7498
632,004	23719		2,7209
532,985	23760		2,7162
390,332	23962		2,6933
299,012	24050		2,6834
231,574	24130		2,6745
183,694	24189		2,6680
161,779	24230	Mittel	2,6625
161,885	24262	24239	
161,712	24244		
159,659	24219		
151,602	24221		
151,704	24268		
151,504	24236	24242	2,6622
151,104	24187		
150,942	24296		
145,395	24245		
139.259	24316		

Daraus $p_1 v_1$	30352	30855	31201
p_1	474,8	689,5	904
v_1	63,9	44,8	34,6

Diese Berechnung mufs natürlich die durch die Adhäsion hervorgerufenen Störungen ausschliefsen und defshalb sind die gröfsten Werthe der Spannungen als die Werthe der p_1 angenommen, welche an der Sättigungsgränze ohne eine derartige Störung stattfinden würden. Es ist vorauszusetzen, dafs diese gröfsten Spannungswerthe, die in den kleinsten Volumen beobachtet wurden, die wirklichen Maximalspannungen des Dampfes vorstellen; für die Temperatur 25° zeigen die Zahlen der Tabelle I. dieses sogar direct.

Die berechneten v_1 entsprechen durchaus den Volumen, in denen zuerst Thau an den Wänden des Apparates gesehen wurde, und man kann auch trotz der störenden Adhäsion aus dem Verlaufe der Spannungen in der Nähe dieser Volumen, d. h. eben oberhalb und unterhalb der ersten Horizontalstriche in der Tabelle I, deutlich über die Lage der Gränzvolumen urtheilen. So tritt bei 25° zwischen den um 13 Ckcentm. unterschiedenen Volumen 49,63 und 62,95 eine Spannungsdifferenz (in Folge der Adhäsion) von 1,8^{mm} hervor, während zwischen dem Volumen 62,95 und dem um kaum 2 Ckcentim. gröfseren 64,85 eine Spannungsdifferenz von 3,2^{mm} besteht; folglich wird hier die Gränze zwischen 62,95 und 64,85 zu suchen seyn, warauf auch der zuerst gesehene Thau hinwies. Die obige Berechnung hat 63,9 als Gränzvolumen ergeben. Ebenso deutlich sind die Verhältnisse bei 35° und 43°.

Für die Temperatur 16°,2 sind keine constanten Producte PV erreicht worden. Das Product, welches dem für die drei höheren Temperaturen gültigen Mittel 3,750 der constanten Dampfdichten (der Unterschied dieses Mittels von der theoretischen Dichte 3,766 beträgt nur etwa $\frac{1}{240}$) entsprechen würde, ist 30253. Berechnet man hiermit und mit $p_1 = 334,5$ nach der Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a+t}$ das Gränzvolum v_1, so findet sich dafür der Werth 89,4.

Es zeigt sich die Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a+t}$ also auch beim Aethylbromid innerhalb der untersuchten Tem-

peraturen wieder bestätigt und so ist für die Stützung der in der zweiten Abhandlung ausgesprochenen Vermuthung, dafs diese Relation mit derselben Constanten 0,0595 vielleicht für alle Dämpfe gelten möchte, zu den früheren fünf noch ein sechster Dampf hinzugetreten.

Was das angenäherte Eintreten des vollkommenen Gaszustandes betrifft, so ist für das Aethylbromid ganz dasselbe zu sagen, wie früher für den Aethyläther. Sind P_1 und V_1 Druck und Volumen, wobei für jede Temperatur der Dampf zuerst angenähert in den vollkommenen Gaszustand eintritt, so wachsen die V_1 mit der Temperatur und die P_1 nehmen damit ab. Schärfer noch habe ich diese auffallenden Verhältnisse für einige Temperaturen beim Schwefelkohlenstoffdampf festzustellen gesucht.

§. 2.

Der hier angewandte Schwefelkohlenstoff war derselbe, der zu der in meiner ersten Abhandlung besprochenen Untersuchung gedient hatte. Er war seit jener Zeit möglichst sorgfältig verschlossen und durchaus vor Licht geschützt aufbewahrt worden. Dafs keine Veränderung mit ihm vorgefallen war, zeigten auf das Entscheidendste einige Spannungsmessungen, die ich ganz unter den früheren Umständen wiederum machte und die genau zu den frühern Resultaten führten. Die hier zu gebenden Zahlen sind also direct mit den damals gewonnenen zu vergleichen, vorausgesetzt natürlich, dafs beide Reihen auf gleiche Gewichtsmengen bezogen werden. Die frühere Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff betrug 0,0717 Gramm, die jetzige 0,0928 Gramm. Dabei will ich bemerken, dafs das frühere Gewicht wohl um eine Kleinigkeit anders genommen werden dürfte, da die schliefsliche constante Dampfdichte damals zu 2,682 gefunden wurde und jetzt zu 2,658 und die jetzige Wägung besonders scharf controllirt wurde. Um damals statt der Dampfdichte 2,682 die Dichte 2,658 zu erhalten, hätte statt des Gewichtes 0,0717 angenommen werden müssen 0,0711, und ein solcher aus zwei Wägungen herührender Fehler liegt ja nicht aufser den Gränzen der Möglichkeit.

Die neuen Reihen für den Schwefelkohlenstoff beziehen sich auf die Temperaturen 40° und 50°, sie gehen also zu höheren Drucken hinauf, als es früher möglich war. Mit Absicht nahm ich diese Messungen in derselben Röhre vor, worin auch die für das Aethylbromid gemacht waren. Die Röhre nämlich, worin die drei ersten durch Adhäsion nicht gestörten Dämpfe (erste Adhandlung) gemessen waren, zerbrach nach diesen Messungen, so dafs es nöthig wurde, für die weiteren Dämpfe, bei denen die Adhäsion in das Spiel trat, neue Röhren zu wählen. Und so wäre es möglich gewesen, dafs es wesentlich von der mehr oder weniger guten Beschaffenheit des Glases abgehangen hätte, dafs in dem einen Falle die Adhäsion auftrat, in dem anderen nicht. Die folgende Tabelle III. zeigt indessen, dafs in der Röhre, worin das Aethylbromid bedeutend durch die Adhäsion gestört war, der Schwefelkohlenstoff ebenso wenig eine Spur einer solchen Störung erkennen liefs, wie bei den früheren Versuchsreihen. Die Tabelle ist, wie gewöhnlich, eingerichtet, nur enthält sie auch noch die Werthe der Dampfdichten aufgeführt. Die Luftblase betrug 0,371 Cubikcentimeter bei 760mm Druck und 0°.

(Siehe Tabelle III, S. 85.)

Die Volumen, welche unmittelbar über dem ersten Horizontalstriche stehen, sind möglichst genau an der Sättigungsgränze genommen; es war das ja hier, wo nicht durch Adhäsion Störungen verursacht wurden, sehr viel besser möglich. Berechnet man nun mit der Relation $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595 \sqrt{a+t}$ die Gränzvolumen v_1, so erhält man folgende Resultate, wodurch also wiederum das scharfe Eintreten jener Relation dargethan wird.

	40°	50°
PV	23522	24289
$0{,}0595 \sqrt{a+t}$	1,052674	1,06933
$p_1 v_1$	22342	22715
p_1	614,45	856,5
v_1	36,4	26,5

Eine specielle Aufmerksamkeit habe ich hier auf das angenäherte Eintreten des vollkommenen Gaszustandes verwandt. Der Schwefelkohlenstoff hatte bei den früheren Versuchen bereits jene auffällige Art der Abhängigkeit der Drucke P_1 und der Volumen V_1, bei denen in den verschiedenen Temperaturen der Dampf zuerst in den Gaszustand eintritt, von der Temperatur gezeigt. Die V_1 wuchsen mit der Temperatur, während die P_1 damit abnahmen, so dafs der bei constantem Drucke oder bei constantem Volumen weiter erhitzte Dampf immer gröfsere Abweichungen vom Gaszustande annehmen konnte. Und damit im Zusammenhange mufste die Möglichkeit von kleineren Ausdehnungscoëfficienten, als 0,003663, sowohl für constanten Druck, als für constantes Volumen beim Schwefelkohlenstoffdampf angenommen werden. Der Schwefelkohlenstoffdampf ferner hat nach Regnault's Versuchen [1]) eine specifische Wärme bei constantem Drucke ergeben, die mit der Temperatur wächst. Die von Regnault gefundenen Werthe sind:

0,1534	zwischen	80°	und	147°
0,1602	»	80°	»	193°
0,1613	»	80°	»	229°.

Dieses wäre nicht möglich, wenn man annehmen wollte, der unter constantem Drucke erwärmte Dampf nähere sich immer mehr dem vollkommenen Gaszustande, da in diesem Falle sowohl die innere Disgregationsarbeit wie die äufsere Arbeit mit steigender Temperatur kleiner werden müfsten. Also auch hier weisen die Versuche auf jene überraschenden Verhältnisse hin.

Es würde nun für die Entscheidung dieser Verhältnisse genügen, bei zwei Temperaturen den angenäherten Eintritt des vollkommenen Gaszustandes zu kennen, wenn nämlich dieser Eintritt in der niederen Temperatur bei kleinerem Volumen und gröfserem Drucke erfolgte, als in der höheren Temperatur. Freilich wird der Uebergang eines Dampfes aus dem unregelmäfsigen Zustande in den regelmäfsigen Gaszustand ein allmählicher seyn und die Differenzen der

1) *Mém. de l'acad. tome XXVI, pag* 183.

Zahlen, auf welche es ankommt, können unmöglich grofs ausfallen. Allein bis zu einem gewissen Grade läfst sich doch die Unsicherheit, die hierdurch in diese Untersuchung gebracht ist, durch Vervielfältigung der Messungen heben. Defshalb habe ich an den Stellen, welche die entscheidenden zu seyn schienen, eine Reihe von Messungen gemacht, die alle in der Tabelle III. angegeben sind. Diese sämmtlichen Messungen wurden unabhängig von einander gemacht.

Das Resultat der Messungen scheint mir nun folgendes zu seyn. Bei 40° ist in der Nähe des Volumen 150 die schliefsliche constante Dampfdichte noch nicht erreicht, bei dem Volumen 160 ist sie hingegen erreicht, die vier in der Nähe von 160 gemachten Messungen reihen sich ganz zwischen die in den nachfolgenden gröfseren Volumen gemachten ein. Bei 50° zeigen fünf in der Nähe des Volumen 160 gemachte Messungen, dafs dort noch nicht die Dampfdichte besteht, welche als Mittel für die fünf gröfseren Volumen von 166 bis 201 gefunden ist; und will man hier vielleicht die Messung für 166,75 ausschliefsen, da der dortige Werth von *pv* noch mit dem für 160 genommenen Mittelwerthe *pv* übereinstimmt, so ist der Unterschied zwischen der Dampfdichte für 160 und der schliefslichen kleinsten Dampfdichte noch um so gröfser. Das Volumen 160 zeigt also bei 40° keine merkliche Abweichung vom regelmäfsigen Gaszustand mehr, während bei 50° dort noch eine solche existirt. Es würde das ungefähre Eintreten des Gaszustandes bei 40° zwischen die Volumen 150 und 160, bei 50° etwa zwischen 160 und 170 zu legen seyn.

Hält man hierneben die in der ersten Abhandlung für den Schwefelkohlenstoff gefundenen Resultate, so würde sich folgende Tabelle für die Lage des zweiten Horizontalstriches, der dem Eintreten des Gaszustandes in den verschiedenen Temperaturen entspricht, ergeben, wobei die früheren Werthe auf die gegenwärtige Gewichtsmenge Dampf reducirt sind.

Temperatur	14°,2	20°,1	32°	35°,9	40°	50°
Volumen im unregelmäfsigen Zustande	120,3	133,8	144,3	149,9	150	160
Volumen im regelmäfsigen Gaszustande	138,1	159,7	164,3	165,3	160	170

Die früheren Messungen haben natürlich die Gränzen nicht so eng zu erreichen gesucht, man sieht indessen deutlich den übereinstimmenden Verlauf der damals uud der jetzt gewonnenen Zahlen.

Noch möge folgende Zusammenstellung den Verlauf der veränderlichen Dampfdichten bei 40° und 50° zeigen, die Horizontalstriche deuten das Eintreten der constanten Dichten an.

	Dichte bei	
v	40°	50°
38	2,739	2,721
43	2,724	2,717
61	2,697	2,693
80	2,687	2,683
105	2,679	2,674
130	2,667	2,668
150	2,664	2,663
160	2,659	2,662
180	2,659	2,657

Die hier besprochenen Resultate, welche allerdings überraschend genug sind, scheinen mir um so beachtenswerther, als die verschiedenartigsten Versuche dahin geführt haben. Ich brauche aufser an die erwähnte Regnault'sche Bestimmung der specifischen Wärmen des Schwefelkohlenstoffdampfes nur an die in der ersten Abhandlung besprochenen Versuche Hirn's zu erinnern, die sich auf die Ausdehnung des überhitzten Wasserdampfes beziehen.

Aachen, den 27. Mai 1870.

VI. *Einige analoge Sätze der Photometrie und Anziehungslehre; von Wilhelm von Bezold.*

Im Folgenden sollen einige Sätze der Photometrie mitgetheilt werden, welche bekannten Theoremen der Anziehungslehre vollkommen analog sind. Die Betrachtung dieser Analogien führt einerseits zu einfachen Lösungen mancher photometrischen Probleme, anderseits zu einer sehr anschaulichen Illustration einzelner Sätze der Potentiallehre. Da die Beweise für die anzuführenden photometrichen Lehrsätze genau ebenso geliefert werden, wie für die entsprechenden der Attractionslehre, so kann im Folgenden von jeder eigentlichen Beweisführung Umgang genommen werden. Ich lasse deshalb die wichtigsten dieser Sätze hier kurzweg folgen, und begnüge mich damit, dann und wann eine kleine Bemerkung beizufügen.

Hinsichtlich der gewählten Maafse mufs vorausgeschickt werden, dafs die Intensität jener Lichtquelle gleich 1 gesetzt werden soll, welche einem auf der Verbindungslinie senkrechten, vollkommen weifsen Flächenelemente in der Entfernung 1 die Helligkeit 1 ertheilt. Ein leuchtender Punkt von der Intensität i sendet demnach die Lichtmenge $4\pi i$ aus. Die auffangende Fläche soll immer vollkommen weifs angenommen werden. Hat man es mit wirklichen Flächen zu thun, welche bekanntlich niemals vollkommen weifs sind, d. h. deren Albedo (a) stets kleiner als 1 ist, so hat man einfach die erhaltenen Formeln mit a zu multipliciren.

Diefs vorausgesetzt, gelten die folgenden Sätze.

1) Ein leuchtender Punkt von der Intensität i ertheilt einem Flächenelemente, dessen Normale mit der Verbindungslinie von Element und Lichtquelle den Winkel α bildet, in der Entfernung r eine Helligkeit:

$$H = \frac{i}{r^2} \cos \alpha.$$

2) Sind a, b, c die rechtwinkligen Coordinaten des

leuchtenden Punktes, x, y, z jene des Flächenelementes, und steht dieses senkrecht auf der Axe der X, so ist seine Helligkeit

$$H_x = \frac{i}{r^2}\frac{a-x}{r} = \frac{d\left(\frac{i}{r}\right)}{dx}$$

3) Wird das im Punkte x, y, z gelegene auf der X Axe senkrechte Flächenelement von mehreren Lichtquellen, welche sämmtlich auf ein und derselben Seite des Elementes liegen, gleichzeitig beleuchtet, so ist dessen Helligkeit

$$H_x = \frac{d\Sigma\frac{i}{r}}{dx}$$

oder wenn man $\Sigma\frac{i}{r} = V$ setzt

$$H_x = \frac{dV}{dx}.$$

Die Helligkeit H eines beliebig (nur immer vorausgesetzt, dafs sämmtliche Lichtquellen sich auf der einen Seite des Elementes befinden) gelegenen Flächenelementes ist:

$$H = \frac{dU}{dn},$$

wenn man unter dn das Element der Normalen des Flächenelementes versteht.

Aus diesen Sätzen ergiebt sich demnach das Resultat:

Sind beliebig viele leuchtende Punkte gegeben, so erhält man die Helligkeit einer von ihnen beleuchteten Fläche an irgend einer Stelle, indem man die leuchtenden Punkte als materielle betrachtet, deren Massen den Intensitäten der Lichtquellen proportional sind, die Potentialfunction dieser Massen sucht, und dann den Differentialquotienten nach der Normalen des Flächenelementes bildet.

Dieser Satz gilt natürlich nur unter der oben gemachten Beschränkung. Ist die Helligkeit an einer Stelle zu suchen, deren erweiterte Tangentialebene zwischen den leuchtenden Punkten hindurchgeht, so hat man nur die Potentialfunction für jene Punkte zu bilden, welche auf der einen Seite dieser Ebene liegen.

Ganz allgemein gilt mithin der Satz für Flächen, welche sämmtliche Lichtquellen so umschliefsen, dafs man von jedem Punkte derselben alle leuchtenden Punkte erblicken kann.

4) Ist eine Anzahl von leuchtenden Punkten gegeben, welche sämmtlich innerhalb oder in einer geschlossenen Fläche liegen und ist H die Helligkeit eines Flächenelementes $d\sigma$, so ist

$$\int \frac{dV}{dn} d\sigma = \int H d\sigma = 4\pi \Sigma i + 2\pi \Sigma i' + \Sigma \omega i''$$

wenn das Integrale über die ganze Fläche ausgedehnt wird. Hiebei ist i die Intensität einer Lichtquelle, welche innerhalb, i' jene einer Lichtquelle, welche in der Fläche an einer stetig gekrümmten Stelle liegt, und i'' die Intensität eines leuchtenden Punktes, welcher sich an einer Ecke oder Kante der Fläche befindet, während ω das Oberflächenstück ist, welches der durch einen solchen Punkt gelegte Tangentenkegel aus einer um den Punkt mit dem Radius 1 beschriebenen Kugelfläche ausschneidet.

Dieser Satz ist das Analogon eines der Fundamentalsätze der Anziehungslehre. Während aber dort seine Richtigkeit erst durch den Beweis erkannt werden kann, leuchtet sie vom photometrischen Standpunkte aus sofort ein. $\int H d\sigma$ ist ja nichts anderes, als die gesammte auf die innere Seite der Fläche auffallende Lichtmenge, und dafs diese durch den Ausdruck auf der rechten Seite dargestellt wird, bedarf keines besonderen Beweises mehr.

Ist eine Anzahl von leuchtenden Punkten gegeben, welche sämmtlich aufserhalb einer geschlossenen Fläche liegen, deren beide Seiten man sich mit entgegengesetztem Vorzeichen behaftet denkt, und sucht man dann die Helligkeit an allen Punkten der Fläche, indem man sich vor den durch die Fläche selbst beschatteten Theilen die schattenwerfenden weggezogen denkt, so ist

$$\int H d\sigma = 0,$$

wenn man das Integrale über die ganze Fläche ausdehnt,

und der Helligkeit H das Vorzeichen der jeweils beleuchteten Flächenseite giebt.

Mit anderen Worten: Nach Hinwegnahme der beschattenden Theile fällt ebensoviel Licht auf die ursprünglich beschatteten Stellen, welche früher auf die schattenwerfenden fiel.

5) Ist V die Potentialfunction von wirkenden Massen, so ist $V = C$ die Gleichung einer Fläche, auf welcher die Gesammtkraft allenthalben senkrecht steht. In analoger Weise gilt in der Photometrie der Satz: ist $V = \Sigma \frac{i}{r}$, so stellt $V = C$ eine Fläche dar, welche die Eigenschaft hat, dafs jedes ihrer Elemente heller beleuchtet wird, als irgend ein anderes durch denselben Punkt der Fläche gelegtes Element [1]).

Man kann defshalb eine solche Fläche passend eine »*Fläche gröfster Helligkeit*« nennen.

Den »*Niveauflächen*« entsprechen demnach »*Flächen gröfster Helligkeit*«.

6) Denkt man sich eine Schaar von Flächen gröfster Helligkeit durch den Raum gelegt, welche den Werthen $V = A$, $V = A + dA$ bis $V = A + n\,dA$ entsprechen, so ist die Helligkeit, mit welcher irgend ein durch einen Punkt einer solchen Fläche gelegtes Flächenelement beleuchtet wird, der Länge umgekehrt proportional, welche durch die benachbarte Niveaufläche auf der Normalen des Elementes abgeschnitten wird.

7) Denkt man sich auf einer Fläche gröfster Helligkeit, welche sämmtliche Lichtquellen umschliefst, Electricität so vertheilt, dafs ihre Dichtigkeit an allen Stellen der dort herrschenden Helligkeit proportional ist, so würde sich die Elektricität auf dieser Fläche im Gleichgewichte befinden, wenn sie die Oberfläche eines Leiters wäre.

München, im April 1870.

1) Selbstverständlich immer unter der in 3) gemachten Beschränkung.

VII. *Ueber das Leuchten des Phosphors; von W. Müller in Perleberg*[1]).

Wenn auch die zuletzt über diesen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen in ihren Resultaten nicht mehr aus einander gehn, so erschien es doch nicht unfruchtbar in abgeänderten Versuchen von neuem auf denselben einzugehen, weil die entgegenstehende Ansicht durch so bedeutende Forscher wie Berzelius und Marchand vertreten wird.

Der leichteren Uebersicht wegen sey der Stand der Dinge hier noch einmal kurz dargelegt. Berzelius sprach zuerst die Ansicht aus, um das Leuchten im luftleeren Raume und in sauerstoffgasfreien Gasen zu erklären, dafs neben der langsamen Oxydation des Phosphors auch die Verdunstung eine Ursache des Leuchtens wäre. Fischer[2]) dagegen führte alles Leuchten auf Oxydation zurück und erklärte eine Beimengung von Sauerstoff in allen Gasen zum Leuchten des Phosphors für nothwendig. Marchand[3]) kam in Folge einer neuen Untersuchung auf die Ansicht von Berzelius zurück. Er brachte Wasserstoff im Ruhezustand und strömend mit Phosphor zusammen und sah den letzteren stets leuchten, dasselbe geschah im Torricelli'schen Vacuum. Auch fand Marchand den Phosphor noch im Sauerstoffgase bei einer Temperatur von — 12° leuchten, während J. Davy angegeben hatte, dafs im Sauerstoffgase und in vierfach verdichteter Luft bei gewöhnlicher Temperatur kein Leuchten stattfinde.

Graham machte ferner die Entdeckung, dafs eine geringe Menge vieler namentlich leicht oxydirbarer Gase der atmosphärischen Luft beigemengt, das Leuchten und die Oxydation in derselben aufhält, und er sah die Ursache davon

1) Im Auszuge mitgetheilt in der chemischen Gesellschaft zu Berlin und abgedruckt in den Berichten derselben von 1870, S. 84.

2) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 496.

3) *Journ. de chimie*, *L*, 1.

bei den Gasen von der erwähnten Eigenschaft in der concurrirenden Anziehung, welche dieselben auf den Sauerstoff ausüben.

Schrötter [1]) wiederholte Marchand's Versuch mit ganz entgegengesetztem Erfolge, er konnte im Torricellischen Vacuum selbst bei der Sublimation des Phosphors kein Leuchten beobachten. Ebenso unterblieb das Leuchten beim Wasserstoffgase, wenn dasselbe vorher mit Kupferspänen erhitzt war.

Meifsner [2]) fand ebenfalls den Phosphor im Torricelli'schen Vacuum nicht leuchtend, auch über denselben hinströmende von Sauerstoffgas freie Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure zeigten die Erscheinung nicht.

Der Zweck der nachfolgend beschriebenen Versuche war nun einerseits nach der Ursache des Leuchtens vom Phosphor überhaupt zu forschen, andererseits sollte das Verhalten des Phosphors zu reinem Sauerstoff, zu Gemengen desselben mit indifferenten Gasen, sowie zu den das Leuchten hindernden Stoffen geprüft werden.

Der zu den Versuchen benutzte Phosphor war aus käuflichem durch Destillation erhalten, er bildete in Berührung mit atmosphärischer Luft sofort weifse Nebel und leuchtete stark. Wurde ein solcher Phosphor in eine Atmosphäre von etwa 30 CC. Wasserstoffgas, welches nach der gewöhnlichen Methode aus Zink und Schwefelsäure hergestellt war, hineingebracht, so leuchtete er jedes Mal mehrere Stunden lang. Es wurde nun der Versuch gemacht, dem Wasserstoff vor dem Zusammentreffen mit Phosphor allen etwa beigemengten Sauerstoff durch eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure zu entziehen. Zu dem Zwecke wurde ein kleiner Glaskolben mit der Auflösung gefüllt, unter Wasser umgestürzt und dann die Kupferlösung zum Theil durch Wasserstoff verdrängt. Der Wasserstoff blieb so in einer grofsen Fläche mit dem Kupferchlorür in Berührung, und dieselbe wurde auch durch öfteres Umschüt-

1) Wien. Acad. Ber. Bd. IX, S. 414.
2) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wisssch. zu Göttingen 1862, 213.

teln noch vermehrt. 7 Stunden später wurde eine an einen Draht befestigte Phosphorkugel von unten durch die Flüssigkeit hindurch in das Wasserstoffgas gebracht, es zeigte sich sogleich ein lebhaftes Leuchten. Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, das Resultat blieb dasselbe.

Darauf wurde eine Abänderung dahin getroffen, daſs als Sauerstoff entziehendes Mittel frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat zur Verwendung kam. Der vorher benutzte Glaskolben wurde durch Vermischen einer ziemlich concentrirten Eisenvitriollösung mit Kalilauge, mit einem dicken Brei des Hydrates, angefüllt, welchen Brei dann später das zugegebene Wasserstoffgas zum Theil verdrängte. Nach 4 Stunden wurde eine an einen Glasstab angeschmolzene Phosphorkugel in das Wasserstoffgas hineingeführt und jetzt war gar kein Licht zu bemerken. Herausgenommen und an die Luft gebracht leuchtete der Phosphor ganz lebhaft. Auch als in einem neuen Versuche das Wasserstoffgas nur 2 Stunden mit dem Oxydul zusammen gewesen war, konnte bei der Berührung mit Phosphor keine Spur von Licht wahrgenommen werden.

In einem dritten Versuche waren 100 CC. Wasserstoff mehrere Stunden mit Eisenoxydulhydrat in Berührung, eine Phosphorkugel wurde hinzugebracht, ohne daſs ein Leuchten sich bemerklich machte, und nun wurde eine Luftblase von ungefähr $\frac{1}{10}$ CC. zugegeben. Sofort zeigten sich hell leuchtende Wolken und deutliche Nebel, auch $\frac{1}{4}$ Stunde später waren noch leuchtende Wolken zu bemerken, nach einer halben Stunde war alles dunkel. Als eine gröſsere Quantität Luft zu dem Wasserstoff hinzutrat, zeigte sich zuerst eine helle Wolke, dann sogleich ein starkes Leuchten an der Oberfläche des Phosphors.

Bei einem folgenden Versuch, in welchem ebenfalls 100 CC. Wasserstoff verwandt waren, wurde in ähnlicher Weise wie bei früheren Versuchen von Berthollet und Davy der Phosphor, nachdem er längere Zeit in der Wasserstoffatmosphäre gehalten war, aus derselben entfernt und jetzt erst $\frac{1}{10}$ CC. Luft zugesetzt. Wiederum bildeten sich

leuchtende Wolken, die erst nach einiger Zeit verschwanden. Ein zweiter Zusatz von $\frac{4}{10}$ CC. Luft bewirkte ein einmaliges Aufleuchten, dann war es dunkel und weitere Zusätze von Luft brachten gar keine Lichtentwickelung mehr hervor.

Aus diesen leicht ausführbaren Versuchen ergiebt sich auf das bestimmteste, dafs die Oxydation die alleinige Ursache des Leuchtens ist. Es zeigt sich, dafs eine sehr geringe Menge Sauerstoff im Stande ist, die Erscheinung selbst auf längere Zeit hervorzurufen, und darin liegt die Erklärung für die entgegengesetzten Resultate früherer Untersuchungen. Jedesmal mischen Phosphordämpfe dem Wasserstoffgase sich bei, wie der letzte Versuch ungemein lebhaft darthut, aber diese Verdunstung geht ohne jede Lichterscheinung vor sich, erst der Zutritt von Luft bewirkt Verbrennung und Leuchten und zwar führt die Art der Erscheinung sowohl — das langsame Vorschreiten des Phosphors — wie namentlich auch die letzten Versuche darauf, *in dem verbrennenden Phosphordampfe die alleinige Ursache des Leuchtens zu suchen.*

J. Davy beobachtete, dafs der Phosphor mit Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck zusammen gegeben nicht leuchtet, und über die langsame Oxydation wird angegeben[1]), dafs sie in reinem Sauerstoffgase weit weniger lebhaft erfolgt, als in der Luft und in anderen Gemengen.

Um nun von der Lebhaftigkeit dieser Oxydation eine Vorstellung zu bekommen, wurde Phosphor in einer durch Wasser abgesperrten Retorte mit einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgase umgeben. Es war durchaus kein Licht oder Nebel zu bemerken, aber ebensowenig eine Abnahme im Volumen des Gases, obgleich der Versuch wochenlang fortgesetzt wurde. Als darauf die Retorte aus dem Wasser herausgenommen wurde, so dafs die Luft frei einströmen konnte, fing der Phosphor nach einiger Zeit an zu leuchten, und es bildeten sich Nebel. Eine Wiederholung des Versuchs hatte denselben Erfolg. Dann wurde von Neuem Sauerstoff aus chlorsaurem Kali entwickelt und

1) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. I, S. 489.

durch eine Glasröhre geleitet, in das sich ein Stück vorher an der Luft stark leuchtenden reinen Phosphors befand, und die Röhre schliesslich an beiden Enden zugeschmolzen. Diese Röhre blieb der Zimmertemperatur von etwa 16° C. ausgesetzt vom 11. October bis zum 31. December, am letzteren Tage wurde sie unter Wasser geöffnet, und wiederum zeigte sich in der Gasmenge keine Abnahme, beim nachherigen Hinzutreten von Luft begann das Leuchten und die Nebelbildung.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs *der Phosphor durch Sauerstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen gar nicht oxydirt wird.*

Schweigger wie J. Davy geben an, dafs der Phosphor in dem durch die Luftpumpe oder durch Beimengung fremder Gase verdünnten Sauerstoffgase bei gewöhnlicher Temperatur leuchtet und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je gröfser die Verdünnung ist [1]).

Um den Grad der Verdünnung, bei welchem das Leuchten beginnt, für die gerade gegebene Temperatur von 10° bis 11° C. kennen zu lernen, wurde möglichst sorgfältig dargestellter Sauerstoff mit feuchtem Phosphor in eine oben zur Aufnahme des Phosphors rechtwinklig umgebogene und durch Quecksilber abgesperrte Glasröhre hineingegeben. Durch Heben und Senken der Röhre war also der Druck beliebig zu ändern. Bei den nicht leicht zu vermeidenden kleinen Veränderungen der Temperatur und bei der Schwierigkeit den Anfang des Leuchtens sofort wahrzunehmen, wurde eine grofse Genauigkeit für das Endresultat nicht erwartet, indessen gestaltete sich der Versuch günstiger als vermuthet war. Das Leuchten des Phosphors wurde zuerst beobachtet als das Quecksilber in der Glasröhre 35 Centimeter über das Niveau des absperrenden Quecksilbers gestiegen war, so dafs bei dem vorhandenen Barometerstand der Druck ungefähr 41 Centimeter betrug. Durch Abkühlung des Phosphors dadurch, dafs ein wenig Schnee auf die Glasröhre gelegt wurde, wurde das Licht sehr bald zum

1) Schweigger Journal, Bd. 40, S. 16.

Erlöschen gebracht, kurze Zeit nach Entfernung des Schnees zeigte es sich wieder. Nun wurde das Quecksilber in der Glasröhre bis auf 30 Centimeter heruntergebracht und 12 Stunden auf diese Höhe erhalten. Das Leuchten wurde dadurch bald beendigt, auch die Nebel verschwanden und das Volumen des Sauerstoffs blieb während der ganzen Zeit ungeändert. Es fand also entschieden keine Einwirkung statt, und sie wurde ebenso wenig bemerkt als das Quecksilber auf eine Höhe von 32 Centimeter gebracht war und bei einer Temperatur von 10° C. mehrere Stunden in derselben verblieb. Bei einem Quecksilberstand von 33 Centimeter zeigte sich dann der Phosphor in zwei aufeinander folgenden Versuchen leuchtend, und ein Gegendruck von 34 Centimeter Quecksilber liefs die vorhandenen circa 10 CC. Sauerstoff in mehreren Stunden bis auf einen ganz geringen Rückstand verschwinden. Unter Berücksichtigung der Tension des mit dem Sauerstoff gemengten Wasserdampfs ergiebt sich somit, dafs bei der genannten Temperatur das Leuchten des Phosphors beginnt, wenn der Sauerstoff um ungefähr $\frac{4}{5}$ seines Volumens ausgedehnt ist.

Um die Wirkung beigemengter, indifferenter Gase zu prüfen, wurde Phosphor in einer einerseits zugeschmolzenen, anderseits durch Wasser abgesperrten Glasröhre mit 10 Zoll Sauerstoff zusammengebracht. Der Wasserstand hielt sich mehrere Wochen unverändert, dann wurde 1 Zoll Wasserstoff zugesetzt. Dabei zeigte jede Blase des in der Glasröhre aufsteigenden Wasserstoffgases ein lebhaftes Leuchten, und in dem abgesperrten Sauerstoffgase kamen Nebel zum Vorschein, die erst nach einiger Zeit verschwanden. Der Wasserstand blieb indessen auch jetzt 5 Tage lang in derselben Höhe. Ein zweiter Zoll Wasserstoff zeigte dasselbe Leuchten beim Aufsteigen und dieselben Nebel in dem abgesperrten Gasgemenge, am folgenden Tage wurden $\frac{7}{8}$ Zoll Wasserstoffgas zugegeben, und die Erscheinungen wiederholten sich. Als jetzt aber bald nachher noch $\frac{6}{8}$ Zoll Wasserstoff in der Glasröhre aufstiegen, zeigte sich das Leuchten erst in der Nähe der oberen Wasserfläche. Die

Phosphordämpfe haben sich also, ohne sich zu oxydiren, in der Sauerstoffatmosphäre ausgebreitet — eine schon von Berthollet und J. Davy beobachtete Erscheinung — sie sind dann von dem Wasser absorbirt und werden durch die dem Wasserstoffgas verunreinigende Luft oxydirt. Es tritt das recht deutlich durch die letzten Versuche hervor; als in kurzer Zeit mehrmals nach einander Wasserstoff zugegeben wird, leuchten nur die ersten Blasen *unten* in der Glasröhre, durch sie wird der wenige hierher gelangte Phosphor oxydirt, die später aufsteigenden Blasen leuchten erst in der Nähe der mit Phosphordämpfen gesättigten Gasatmosphäre, hier ist natürlich die Menge des absorbirten Phosphors am gröfsten und aufserdem am wenigsten oxydirt, da der hierher gelangende Wasserstoff vorher schon von der beigemengten Luft abgegeben hat.

Da die Löslichkeit des Phosphors oder vielleicht besser der Phosphordämpfe in Wasser und das Leuchten eines solchen Wassers bei Zutritt von Luft nicht bei früheren Angaben verzeichnet gefunden wurde, so war dieser Punkt einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Wasser, in welchem Phosphor einige Zeit gelegen hatte, leuchtete beim Einblasen von warmer atmosphärischer Luft oder besser von mit Luft verunreinigtem Wasserstoff, welcher als vorzügliches Reagens auf freien Phosphor empfohlen werden kann. Als ein Stück Phosphor in eine Retorte gegeben, dieselbe mit Wasser gefüllt und unter Wasser umgestürzt wurde, zeigten bald nachher in dem Halse der Retorte aufsteigende Wasserstoffblasen gar kein Licht, wie auch ein zweiter Versuch bestätigte. Nachdem der Phosphor selbst nur einige Stundenlang in dem Wasser gelegen hatte, wurden die eintretenden Wasserstoffblasen beim Aufsteigen hell leuchtend. Weil bei einem nachträglich angestellten Versuche das Leuchten nach 6stündiger Berührung des Wassers mit dem Phosphor nicht zu bemerken war, so wurde bei drei Wiederholungen desselben zwei Tage gewartet, bevor Wasserstoff eingeleitet wurde, und nun dauerte das Leuchten der nach einander aufsteigenden Blasen lange Zeit

fort, während die ganze Oberfläche des Wassers im Innern der Retorte von Zeit zu Zeit erglühte. Um indessen jeden Zweifel, dafs etwa mechanisch fortgerissene Phosphortheilchen hier wirksam wären, zu beseitigen, wurde noch das folgende Experiment versucht. Ein Theil eines gut leuchtenden Wassers [1]) wurde in ein Probirglas filtrirt, das letztere durch Wasser abgesperrt und dann Wasserstoffblasen zugeleitet. Auch jetzt zeigte sich deutliches Leuchten, und der sich oben sammelnde Wasserstoff war voll von Nebeln. Es war somit die Löslichkeit des Phosphors in Wasser erwiesen.

Bei der Fortsetzung des erwähnten Versuchs zeigte sich bei erneutem Zusatz von Wasserstoff immer wieder das Leuchten im Wasser, aber die Oxydation des ursprünglich angewandten Sauerstoffs war auch durch Beimengung des fünffachen Volumens an Wasserstoff nicht zu erzielen. Als schliefslich noch das doppelte Volumen Stickstoff zugegeben wurde, verschwand der vorhandene Sauerstoff unter starkem Leuchten.

Von neuem wurde gut leuchtender Phosphor mit Sauerstoff und der vierfachen Menge Stickstoff zusammengegeben. Dieser Stickstoff war durch Erhitzen von Phosphor in atmosphärische Luft erhalten. Auffallender Weise war auch jetzt in mehreren Tagen weder Leuchten, noch irgend eine Veränderung zu bemerken.

Dieser Versuch wurde zweimal wiederholt und dabei der Sauerstoff mit der vierfachen und fünffachen Menge des in der erwähnten Weise dargestellten Stickstoffs gemengt. Der Erfolg war derselbe, der Phosphor blieb dunkel und das Gasvolum unverändert.

In abgeänderter Weise wurde darauf Stickstoff durch langsames Verbrennen von Phosphor aus atmosphärischer

1) Anm. Man verschafft sich dasselbe recht zweckmäfsig aus dem Sperrwasser einer Retorte, in der sich Wasserstoff in Berührung mit Phosphor befindet. Das Wasser der Vorlage selbst ist weniger geeignet, es scheint den Phosphor und zwar sehr schnell an die äufsere Luft abzugeben oder zu oxydiren.

Luft bereitet. Derselbe wurde mit $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{8}{4}$ und dergleichen Menge seines Volumens Sauerstoff gemengt mit Phosphor zusammen gebracht. In allen vier Fällen bildeten sich sofort Nebel unter Leuchten des Phosphors, und der Sauerstoff verschwand vollständig.

Die abweichenden Resultate der beiden Versuchsreihen wurden in einer die Verbrennung hindernden Beimengung des durch Erhitzen gewonnenen Stickstoffs, in gleichzeitig gebildetem Phosphorwasserstoff, vermuthet, da die Bedingungen für das Entstehen dieses Gases gegeben waren, indem dasselbe nach den Erfahrungen von J. Davy beim Erhitzen phosphoriger Säure und Wasser sich entwickelt. In der That wurde auch die Anwesenheit eines das Leuchten hindernden Gases in dem fraglichen Stickstoff nachgewiesen, denn eine geringe Menge desselben zu einem abgesperrten Luftvolumen, in welchem stark leuchtender Phosphor lag, zugemischt, bewirkte das sofortige Erlöschen des Phosphors.

Derselben Ursache wurde das Ausbleiben des Leuchtens in folgendem wie auch in dem oben erwähnten analogen Falle zugeschrieben. Ein Stückchen Phosphor war einige Tage mit Sauerstoff in Berührung gewesen und es wurde bei gewöhnlicher Temperatur gewonnener Stickstoff portionsweise bis zum mehrfachen Volumen des Sauerstoffs zugesetzt, ohne dafs irgend eine Aenderung eingetreten wäre. Der unter Einwirkung des Lichts aus Phosphor und Wasser entstehende Phosphorwasserstoff[1]) wird hier die Oxydation verhindern.

Bei der Feststellung desjenigen Verhältnisses von Sauerstoff und Stickstoff, bei welchem unter gewöhnlichen Umständen die Oxydation des Phosphors erfolgt, wurden anfänglich ganz widersprechende Resultate erhalten.

Bei einer Temperatur von 17° C. wurde an einem Gemenge aus einem Raumtheil Stickstoff und zwei Raumtheilen Sauerstoff in dem einen Falle durchaus keine Einwirkung wahrgenommen, in dem anderen verschwand der Sauer-

1) Gmelin, 5. Aufl., 1. Bd., S. 588.

stoff vollständig, ja selbst Gemenge aus 4 CC. Stickstoff und $11\frac{3}{4}$ CC. Sauerstoff, aus $2\frac{3}{8}$ CC. Stickstoff und $12\frac{3}{4}$ CC. Sauerstoff verloren ihren Sauerstoff vollständig.

Es richtete sich die Aufmerksamkeit nun auf die Beschaffenheit des angewandten Sauerstoffs. Derselbe war aus chlorsaurem Kali zum Theil mit, zum Theil ohne Anwendung von Braunstein hergestellt. Nach den Angaben von Vogel[1]) und von Poggendorff[2]) ist diesem Sauerstoff Chlor beigemengt, durch Chlor aber konnte die chemische Thätigkeit eingeleitet und durch möglicher Weise gebildetes Ozon fortgesetzt werden. Aus einer Reihe verschiedenartiger Versuche spricht der folgende bestimmt zu Gunsten der Absicht, dafs ein Theil des benutzten Gases zum Phosphor eine stärkere Verwandtschaft hat.

$23\frac{1}{5}$ CC. Sauerstoff, die durch Erhitzen von mit Braunstein nicht vermengtem chlorsauren Kali gewonnen waren, wurden, durch $2\frac{1}{5}$ CC. Stickstoff verdünnt, mit Phosphor zusammengebracht. Der Phosphor fing an zu leuchten und das Gasvolumen nahm ab. Nach 19 Stunden waren $2\frac{2}{5}$ CC. des Gases verschwunden, nach 29 Stunden $2\frac{4}{5}$ CC. und das Leuchten war jetzt sehr schwach geworden, nach 43 Stunden 3 CC. und das Leuchten hatte vollständig aufgehört. In den folgenden 24 Stunden war nicht die geringste Veränderung mehr zu bemerken und eben so wenig in den nächsten 16 Tagen, in welchen das Volumen des Stickstoffs auf mehr als das Vierfache vom Volumen des vorhandenen Sauerstoffs gebracht wurde.

Durch die Annahme, dafs dem von J. Davy in verschiedenen Versuchen benutzten Sauerstoffgase, welches thatsächlich zu verschiedenen Zeiten bereitet wurde, bald Chlor beigemengt war, bald nicht, klärt sich die sonst unbegreifliche Thatsache, dafs der Phosphor in dieser Atmosphäre bald gar nicht leuchtete, bald schwach, bald ein sehr helles Licht verbreitete, in der einfachsten Weise auf.

Es war zu erwarten, dafs chlorhaltiger Sauerstoff durch

1) *Repert. Pharm.* (3) 3, 145.

2) Pogg. Ann. Bd. 77, S. 17.

längeres Stehen bei Wasserabsperrung rein werden müfste, und in der That zeigte ein solcher Sauerstoff mit Stickstoff und Phosphor zusammengebracht nichts von dem eben beschriebenen Verhalten. Daher wurde fernerhin nur Sauerstoff verwandt, der in der bezeichneten Weise gereinigt war [1]).

4,6 CC. Sauerstoff mit 7,6 CC. Luft gemengt, so dafs im Ganzen gleichviel Sauerstoff und Stickstoff vorhanden war, brachten nach kurzer Zeit den Phosphor zum Leuchten und zur Nebelbildung. Jetzt wurde ein dem vorhandenen nahezu gleiches Volumen an Sauerstoff zugesetzt, nämlich 6,5 CC., die Gase durch wiederholtes Schütteln gemengt und wieder mit dem Phosphor zusammengebracht, es zeigte sich nicht die geringste Einwirkung. Als allmählich bis 7,6 CC. Luft zugegeben wurden, begann die Oxydation des Phosphors von neuem. Eine geringe Abkühlung der Glasröhre durch Wasser unterbrach dieselbe, ein schwaches Erwärmen der abgekühlten Röhre durch Anfassen mit der Hand liefs sie sofort wieder beginnen. Somit schien für die vorhandene Temperatur von $17\frac{1}{2}^0$ C. die Menge des Stickstoffs eben ausreichend, um den Sauerstoff zur Einwirkung zu bringen. Es waren aber auf 9 CC. Stickstoff 13,5 CC. Sauerstoff vorhanden oder auf 1 Raumtheil Stickstoff 1,5 Raumtheile Sauerstoff. In einem anderen Falle kommen auf 8,3 CC. Stickstoff 12,1 CC. Sauerstoff, das Verhältnifs war also wieder 1 : 1,5.

Als freier Stickstoff mit Sauerstoff gemengt wurde, wiederholten sich die obigen Erscheinungen bei einem Verhältnifs der beiden Gase von 1 : 1,6, alles bei derselben Temperatur von $17\frac{1}{2}$ C., für welche also in runder Zahl 1 Raumtheil Stickstoff und $1\frac{1}{2}$ Raumtheile Sauerstoff das letzte noch wirksame Gemenge ausmachen. Wie oben angegeben, mufste der freie Sauerstoff bei einer Temperatur von 10^0 um $\frac{4}{5}$ seines Volumens ausgedehnt werden, wenn

1) Auch bei dem oben beschriebenen Versuche mit Sauerstoff und Phosphor über Quecksilber hatte der Sauerstoff einige Zeit über Wasser gestanden.

er auf Phosphor einwirken sollte und es erscheint somit unter Berücksichtigung des bei den verschiedenen im Versuche vorhandenen Temperaturunterschiedes die Verdünnung des Sauerstoffs durch Abschwächung des Drucks oder durch Beimengung von Stickstoff gleichen Erfolg zu haben.

Es erschien nicht unwichtig das Verhalten des mit einem andern Gase gemengten Sauerstoffs mit dem beschriebenen zu vergleichen. Wasserstoff wurde mit Sauerstoff im Verhältnifs von 1 : $1\frac{1}{2}$ Raumtheilen gemischt und mit Phosphor zusammengegeben, ohne dafs in zwei Tagen irgend eine Aenderung eingetreten wäre. Auch ein Gemenge von $8\frac{1}{4}$ Raumtheilen Wasserstoff und von 10 Raumtheilen Sauerstoff blieb 66 Stunden hindurch unwirksam, als jedoch nachher noch $1\frac{3}{4}$ Raumtheile Wasserstoff zugesetzt wurden, begann die Oxydation unter schwachem Leuchten des Phosphors. Die Lebhaftigkeit dieser Oxydation war nach dem Steigen des Wassers in der Glasröhre zu beurtheilen, und wenn auch kleine Schwankungen der Temperatur, welche durchschnittlich zu 16° C. angenommen werden mufs, nicht ohne Einflufs auf den Prozefs bleiben konnten, so giebt uns doch die folgende Zusammenstellung annähernd ein Bild von der Veränderlichkeit des Oxydationsvermögens nach dem verschiedenen Verhältnisse der beiden Gase.

Verhältnifs der gemengten Gase. Wasserstoff	Sauerstoff	Zahl der Stunden, die bis zur Aenderung verflossen sind.
10 Raumtheile	10 Raumtheile	Anfang d. Versuches
— »	9 »	44 Stunden
— »	8 »	23 »
— »	7 »	9 »
— »	6 »	16 »
— »	5 »	12 »
— »	4 »	$2\frac{1}{2}$ »
— »	3 »	2 »
— »	2 »	2 »
— »	1 »	$1\frac{1}{2}$ »
— »	0 »	6 »

Von der Zeit an, wo das Verhältnifs 10:6 erreicht war, verbreitete der Phosphor ein sehr lebhaftes Licht.

Als auffallend ist bei diesem Versuche noch hervorzuheben, dafs die 66 stündige Berührung des Phosphors mit dem Gasgemenge nicht die früher beobachteten nachtheiligen Folgen für die spätere Oxydation hervorgerufen hatte.

Bei 16° C. mufs also der Sauerstoff mit dem gleichen Volumen Wasserstoff verdünnt seyn, wenn er auf Phosphor einwirken soll.

Um zu erfahren, ob die für diese Einwirkung auf Phosphor nothwendige Verdünnung des Sauerstoffs der Eigenthümlichkeit des Phosphors zugeschrieben werden mufs, oder ob sie auch für andere Oxydationen förderlich ist, wurde eine grofse Zahl von Versuchen ausgeführt, in denen das Verhalten des reinen Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft verschiedenen oxydationsfähigen Körpern gegenüber verglichen wurde. Zwei an dem einen Ende abgeschlossene an dem anderen durch Wasser, Kalilauge oder Quecksilber abgesperrte Glasröhren waren mit Sauerstoff resp. Luft gefüllt und wurden in demselben Sandbade erwärmt. In dieselben wurden der Reihe nach Kohle, Schwefel, Arsenik, Antimon, Kalium, Eisen, Schwefeleisen, Kupfer, Blei hineingebracht und die Temperatur der beginnenden Oxydation beobachtet. Das war nun freilich nicht leicht, indem der Sauerstoff nur ganz allmählich aufgenommen wird; aber weder bei der Verwendung der Gase im feuchten noch im trocknen Zustande konnte mit Bestimmtheit ein Fall constatirt werden, in welchem der reine Sauerstoff früher eingewirkt hätte als die atmosphärische Luft, während einzelne Versuche mit Eisen, Kupfer und Arsenik für das Gegentheil sprachen. Demnach erscheint überhaupt der reine Sauerstoff als der mit der geringeren Verwandtschaft begabte.

Bei der Aufnahme der Frage, in welcher Weise kleine Mengen gewisser Stoffe das Leuchten und die Oxydation des Phosphors hindern, wurde von der oben gezogenen Schlufsfolgerung ausgegangen, dafs nur der Phosphordampf

oxydirt wird und dadurch Licht erzeugt. Es wurde demgemäfs zuerst geprüft, ob jene Stoffe das Verdunsten des Phosphors hindern. Um einen Anhaltepunkt zu gewinnen für die Menge des unter gewöhnlichen Verhältnissen verdunsteten Phosphors, wurde ein Stückchen von 0,186 Grm. in eine Atmosphäre von 75 CC. Wasserstoff gebracht. 6 Tage nachher betrug das Gewicht 0,185 Grm. In einem anderen Falle hatte der Phosphor 16 Tage in einer gleichen Atmosphäre von 75 CC. Wasserstoff gelegen, und auch jetzt betrug der Gewichtsverlust nur 1 Milligramm. Wurde dagegen in die Atmosphäre des Wasserstoffs ein Körper gebracht, der sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor verbindet, so war die Verdunstung bedeutend beträchtlicher. Als ein paar Plättchen Jod der Atmosphäre ausgesetzt waren, zeigte sich am baldigen Zerfliefsen derselben zu einer braunen Flüssigkeit die Einwirkung der beiden Körper auf einander und 0,118 Grm. Phosphor verloren in 5 Tagen 3 Milligramm. Dieser Versuch war beiläufig eine neue Bestätigung für die Ansicht, dafs das Verdunsten des Phosphors kein Licht hervorruft, im anderen Falle wäre zu erwarten gewesen, dafs durch das Einbringen von Jod in die mit Phosphordampf gesättigte Atmosphäre das Leuchten von neuem begonnen hätte, was keineswegs der Fall war.

Als bei der Fortsetzung der obigen Versuche der Wasserstoffatmosphäre Aether zugesetzt wurde, so dafs von vorn herein alles Leuchten unterblieb, war nach 6 Tagen eine Abnahme am Gewicht des Phosphors nicht zu erkennen, aber beim Zusatz von Leuchtgas verlor der Phospor in 17 Tagen 1½ Milligramm, und aufserdem zeigte das Sperrwasser nach der Oxydation durch Salpetersäure sehr deutlich die Reactionen auf Phosphorsäure. Die Verdunstung des Phosphors wird also durch die das Leuchten unterdrückenden Stoffe nicht verhindert. Zur Erklärung der Wirkung dieser Stoffe bleibt nur noch übrig anzunehmen, dafs dieselben entweder, wie Graham meint, den Sauerstoff beeinflussen oder den Phosphordampf oder auch beide. Um darüber

zu entscheiden, wurde ein Stückchen Phosphor auf 24 Stunden in eine Atmosphäre von Wasserstoff gebracht, das anfängliche Leuchten war längst verschwunden, und nun wurde ein Gemenge aus 3 Theilen Leuchtgas und 1 Theil Luft zugesetzt, es zeigte sich eine lebhafte Lichtentwickelung, die jedoch sehr bald verschwand und durch wiederholten Zusatz von Luft nicht erneuert werden konnte. Daraus wurde gefolgert, dafs die Anziehungskraft des Leuchtgases auf den Sauerstoff der Luft dessen Einwirkung auf Phosphordampf nicht hemmt und ferner, unter Berücksichtigung der Erfahrung, dafs der Phosphor durch Leuchtgas am Verdunsten nicht gehindert wird, angenommen, dafs die Anziehung zwischen dem Leuchtgas und Phosphordampf Oxydation und Leuchten des letzteren beim Zutritt von Sauerstoff hindert. Diese Ansicht fand noch eine Bestätigung in dem folgenden Versuche. Ein Stückchen Phosphor wurde in eine Atmosphäre von 130 CC. Wasserstoff gegeben, und nachdem das Leuchten aufgehört hatte, noch einige Zeit gewartet, so dafs die Atmosphäre mit Phosphordämpfen sich sättigen konnte. Darauf wurden zuerst 35 CC. Leuchtgas, 2 Stunden nachher Luft hinzugesetzt, und jetzt zeigte sich auch beim ersten Hinzutreten des letzteren keine Spur von Licht, der Phosphordampf war durch das Leuchtgas gebunden.

VIII. *Ueber die durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde; von W. Wernicke.*

Bei der elektrolytischen Zersetzung der Auflösungen von Metallsalzen zwischen Platinelektroden wird gewöhnlich an der positiven Polplatte Sauerstoff frei; in manchen Fällen jedoch tritt keine Gasentwickelung ein, sondern der Sauerstoff bildet mit einem Bestandtheile des gelösten Salzes eine Verbindung, welche sich am positiven Pole abscheidet.

Solche Verbindungen sind zuerst aus Silber- [1]) und Bleisalzen [2]), aus denen sie sich am leichtesten bilden, später auch aus Mangan [3]), Wismuth [4]) und unter besonderen Umständen aus Nickel und Kobalt [5]), zuletzt aus Paladiumsalzen [6]) erhalten werden. Aufser für die Theorie der Elektrolyse haben diese Körper auch insofern ein Interesse gehabt, als manche von ihnen sich so regelmäfsig auf die Polplatte absetzen, dafs sie die schönsten Farben dünner Blättchen zeigen, eine Eigenschaft, welche seit *Nobili* bekannt ist und für Blei technische Verwerthung gefunden hat. — In Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung sind sie, sowohl diejenigen, welche in dünnen Schichten Interferenzfarben zeigen, als auch die andern, bei denen diese Farben bisher nicht erzielt werden konnten, für Superoxyde gehalten und mit den entsprechenden Formeln PbO_2, PdO_2, MnO_2 usw. geschrieben worden, wahrscheinlich, weil man sie dem aus Silberlösung erhaltenen Präparat analog zusammengesetzt annahm, für welches, soviel mir bekannt, allein Analysen vorliegen [7]). — Bei der Bestimmung der specifischen Gewichte der durch Elektrolyse erhaltenen Interferenzschichten, die ich für den Zweck der Auffindung der Brechungsindices und der Dispersion des Lichtes (Pogg. Ann. Bd. 139, S. 132) vornehmen mufste, ergaben sich jedoch erhebliche Differenzen von den wirklichen Superoxyden, und da sich auch nach sorgfältigem Trocknen beim Erhitzen stets Wasser bildete, so schien der Wasserstoff in den untersuchten Verbindungen nothwendig und der elektrolytische Procefs ein anderer als der gewöhnlich angenommene zu seyn.

1) Ritter, Gilb. Ann. Bd. II, S. 82.
2) Becquerel, *Ann. de Chim. T. VIII*, 405. 1843. — Beetz, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 209. 1844.
3) Böttger, Pogg. Ann. B. L, S. 45. 1840.
4) Poggendorff, Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 586. 1843.
5) Fischer, Kast. Arch. Bd. XVI, S. 219. 1829.
6) Wöhler, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Gött. (1868) No. 8.
7) Gmelin, Handb. d. Chem. III, 576; Mahla, Ann. d. Chem. Pharm. Bd. 82, S. 289; Pharm. C. Bl. 1852. S. 385.

Ich habe seitdem die elektrolytische Bildung der Superoxyde durch Ausdehnung der Untersuchungen auf verschiedene Metalle, Lösungen und Stromstärken genauer studirt und stelle die Resultate in der folgenden Arbeit dar.

1. Blei.

Der Zersetzungsapparat bestand aus zwei Daniell'schen Elementen, in deren Schliefsungskreis die zu untersuchende Lösung, ein Nadelgalvanometer und ein Commutator eingeschaltet wurden. Die Lösungen befanden sich in einem parallelepipedischen Glastrog; den positiven Pol bildete eine quadratische Platinplatte, den negativen zwei kleinere, zu beiden Seiten centrisch und parallel aufgehängte Platinbleche. Bei dieser Anordnung überzieht sich die Anode mit einer überall fast gleich dicken Schicht, die nur an den äufsersten Rändern etwas stärker ist. Zur Untersuchung gelangten alkalische, neutrale und saure Lösungen von verschiedener Concentration und zwar

I) *weinsaures Bleioxyd-Natron* mit möglichst wenig überschüssigem Alkali, dessen Darstellung ich in diesen Ann. Bd. 139, IV beschrieben habe. Die aus der alkalischen Flüssigkeit nach etwa 12 stündiger Einwirkung des Stroms erhaltene Schicht stellt einen glänzend blauschwarzen Körper dar, der sich durch Biegen des Bleches in Form dünner Blättchen loslösen läfst.

Um zunächst die hygroscopischen Eigenschaften festzustellen, wurden diese Blättchen mehrere Tage lang an der Luft getrocknet; ihr Gewicht betrug alsdann 3,8039 Grm. Als der Körper darauf unter Luftpumpe längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, hatte er 0,0575 Grm. an Gewicht verloren, so dafs als das Normalgewicht 3,7464 Grm. angenommen werden mufs. Diese lieferten, im Wasserbade 1 Stunde lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt, einen Gewichtsverlust von 0,0677 Grm. Der kleine Porzellantigel, welcher diese Menge enthielt, blieb dann mit seinem Inhalt 2 Stunden an der Luft stehen und nahm während dieser Zeit nur 0,0110 an Gewicht zu. Aus diesen Daten ergiebt

sich, dafs die Substanz schon bei 100° Hydratwasser verliert. — Der Tigel wurde darauf bis zur schwachen Rothgluth erhitzt und ¼ Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Der Rückstand, reines gelbes Bleioxyd, zeigte einen Gewichtsverlust von 0,4338, also eine Differenz von 0,4915 Grm. vom Normalgewicht der unter der Luftpumge getrockneten Substanz.

Berechnet man den Gewichtsverlust, welchen 3,7464 Grm. PbO_2, H_2O durch Reduction auf PbO erleiden müssen, so ergiebt sich die Zahl 0,4952, welche mit der gefundenen hinreichend übereinstimmt. — Eine zweite Bestimmung, mit 1,8261 Grm. der Substanz angestellt, gab ebenfalls ein bis zur zweiten Decimale mit der berechneten Zahl identisches Resultat.

Der aus der alkalischen Lösung erhaltene Körper ist demnach das Hydroxyd PbO_2, H_2O.

Das specifische Gewicht dieser Verbindung, bestimmt mittelst eines 4,9112 Grm. Wasser von 15° fassenden Pyknometergläschens, ergab sich aus zwei zu verschiedenen Zeiten aus derselben Lösung dargestellten Präparaten zu 6,301 und 6,232, Mittel 6,267.

II) *Neutrale Lösung von salpetersaurem Blei* in 8 Thl. Wasser.

1) Durch 36stündige Einwirkung des Stroms wurde auf die positive Platinplatte eine starke Schicht von etwa ⅛ Millimeter Dicke niedergeschlagen. Während der Zeit ihrer Bildung wurde die anfangs glänzend blauschwarze Schicht immer matter und stellte zuletzt einen festen schwarzgrauen Körper dar. 10,461 Grm. desselben wurden nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in das oben genannte Pyknometer von 4,9112 Inhalt gebracht; dasselbe nahm noch 3,760 Grm. Wasser auf; hieraus berechnet sich das specifische Gewicht zu 9,045.

Mit einer weit geringeren Quantität ergab die Wiederholung des Versuchs dieselbe Zahl 9,045.

Beim Erhitzen einer Probe im Reagensglase wurde nur eine geringe Spur von Wasser erhalten. 2,3360 Grm.,

durch Glühen in Bleioxyd übergeführt, lieferten einen Gewichtsverlust von 0,1660 Grm.; demgemäſs ist der Körper fast reines Bleisuperoxyd, von welchem 2,3360 Grm. einen Gewichtsverlust von 0,1675 erfordern. Hiernach lag die Vermuthung nahe, daſs das salpetersaure Bleioxyd als wasserfreies Salz auch in Lösung von dem Strome als solches behandelt würde; da indeſs freie Salpetersäure dem Hydrat allmählich langsam Wasser entzieht, so wurden zur Feststellung, welche von beiden Möglichkeiten der Wahrheit entspreche, die folgenden Versuche angestellt.

2. Von einer dünneren glänzenden Schicht, welche durch 6 stündige Einwirkung des Stroms aus einer etwas verdünnteren Lösung von salpetersaurem Blei erhalten war, ergab sich das specifische Gewicht (bestimmt von 0,8902 Grm. Substanz) zu 7,690. Die Analyse lieferte einen Wassergehalt, der zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$ Aeq. lag, aber keinem einfachen Bruchtheile eines Aequivalentes entsprach.

3. Ein dritter Versuch, bei welchem eine noch verdünntere Lösung von salpetersaurem Blei (1 Thl. trocknes Salz auf 16 Wasser) zu einer nur etwa 50 halbe Wellenlängen dicken Schicht zersetzt wurde, lieferte eine Verbindung, deren Wassergehalt fast $\frac{3}{4}$ Aequivalent und deren specifisches Gewicht 6,856 war.

Aus den Versuchen II, 1, 2, 3 geht hervor, daſs die Menge des wasserfreien Bleisuperoxyds um so gröſser ist, je länger die Zeitdauer der Elektrolyse und je concentrirter die Flüssigkeit ist. Man muſs hieraus schlieſsen, daſs im salpetersauren Blei durch den Strom zuerst Bleisuperoxydhydrat gebildet wird und das erhaltene wasserfreie Präparat nur ein secundäres Product ist, herrührend von der Einwirkung der um den positiven Pol sich ansammelnden freien Säure, welche dem Hydrat leichter als andern ähnlich constituirten Körpern, z. B. dem Mangansuperoxydhydrat, Wasser entzieht.

In Uebereinstimmung hiermit zeigen auch die dünnen farbigen Schichten aus verschiedenen Lösungen dieselben

Interferenzspectren. Für die Brechungsindices des aus salpetersaurem Blei erhaltenen Körpers wurden nach der a. a. O. beschriebenen Methode die Zahlen

$$n(D) = 2{,}225; \quad n(C) = 2{,}104; \quad n(B) = 2{,}011$$

gefunden; die Brechungsexponenten für das aus der alkalischen Lösung erhaltene Hydrat waren

$$n(D) = 2{,}229; \quad n(C)\ 2{,}110; \quad n(B) = 2{,}049$$ [1])

III. *Wasserfreies Bleioxyd als Anode.* Um mich über den Vorgang der Elektrolyse, namentlich über das Eingehen der Elemente des Wassers in das Superoxyd, weiter aufzuklären, brachte ich ein etwa 4 Quadratcent. grofses, 1 bis 3 Millm. dickes Stück *wasserfreies* Bleioxyd, an einen Platindraht gebunden, als positiven Pol in ein Zersetzungsgefäfs, das mit wenig Natron (1 : 100) leitend gemachtes Wasser und als negative Polplatte ein Platinblech enthielt. Der elektrolytische Sauerstoff greift das Bleioxyd an; die gelbe Farbe desselben wird zuerst graubraun an den Berührungsstellen des Drahtes und von dort breitet sich die Oxydation allmählig über die ganze Oberfläche aus. Das zu diesem Versuche taugliche Bleioxyd erhält man durch Erhitzen von pulverisirtem salpetersaurem Blei in einer kleinen Porcellanschale bei einer Temperatur, bei welcher zwar das salpetersaure Salz, nicht aber das Bleioxyd zum Schmelzen kommt. Auf diese Weise resultirt es als feste harte Masse, welche die Elektricität gut leitet, aber doch hinreichend vom elektrolytischen Sauerstoff durchdrungen wird. Nach 5 Tagen wurde das in einen braunen Körper verwandelte Bleioxyd unter Wasser fein pulverisirt, sorgfältig ausgewaschen, zuerst unter einer Glocke über Schwefelsäure, dann 36 Stunden über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet.

Nachdem eine Probe dieses ganz trocknen Pulvers, im Reagensglase erhitzt, die Wände des oberen Theiles desselben mit Wassertröpfchen bedeckt hatte, wurden 1,386 Grm.

1) Diese beiden Zahlen sind zufolge der daselbst angegebenen Constantenbestimmung für die durch einen Druckfehler irrthümlich angegebenen 2,010 und 1,802 zu setzen.



im Porcellantiegel geglüht. Der Gewichtsverlust betrug 0,187 Grm., während der aus der Formel $Pb_2 O_2$, $H_2 O$ berechnete die Zahl 0,199 verlangt.

Aus diesem Versuche geht hervor, dafs das wasserfreie Bleioxyd während der Elektrolyse die Elemente des Wasserstoffsuperoxyds aufnimmt.

Wendet man stärkere Ströme an, so wird unter allen Umständen, gleichgültig, ob man alkalische Lösungen oder neutrale Salze oder wasserfreies Oxyd anwendet, weniger Sauerstoff aufgenommen; bei noch stärkeren Strömen (ich bin bis zu 6 Bunsen'schen Elementen gegangen) erhält man reines Bleioxydhydrat unter schäumender Sauerstoffentwickelung.

2. Mangan.

Zersetzt man die nicht zu concentrirte Lösung irgend eines Manganoxydulsalzes mittelst des beim Blei beschriebenen Apparates, so bildet sich am positiven Pol der dem Bleisuperoxydhydrat entsprechende Körper mit derselben Leichtigkeit. Alkalische Lösungen sind hier nicht gut anwendbar, weil durch den Einflufs des Alkali das Oxydulsalz aus der Luft Sauerstoff annimmt.

Einige Vorversuche stellten zunächst heraus, dafs, um constante Resultate zu erhalten, noch etwas schwächere Ströme als beim Blei, und nicht allzustarke Schichten verwendet werden müssen. Die allmählich an Einflufs gewinnenden secundären Vorgänge, namentlich die um den positiven Pol mit der Zeit sich ansammelnde Säure, bewirken nämlich, dafs der Niederschlag allmählich sauerstoffärmer wird und dafür etwas basisches Oxydsalz einschliefst. Vorzugsweise findet das Eingehen der Säure in den Niederschlag bei der Zersetzung des essigsauren Manganoxyduls statt. Für die Analysen wandte ich aus diesem Grunde nur Schichten von etwa der dreifachen Dicke derjenigen an, welche noch Licht durchlassen (50 halbe Wellenlängen). Unter diesen Vorsichtsmafsregeln zeigte sich der Sauerstoff-

gehalt des Superoxyds (mit Eisenvitriol und übermangansaurem Kali geprüft) constant.

1. *Essigsaures Manganoxydul* (1 Thl. Salz auf 24 Wasser). Eine 40 bis 50 halbe Wellenlängen (*D* in der Substanz) starke Schicht des durch 10stündige Einwirkung des Stroms erhaltenen Niederschlages wurde vom Platinblech abgelöst und der aus schwarzen glänzenden Filtern bestehende Körper an der Luft bei 15° getrocknet. 0,2922 Grm. hiervon, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure behandelt, verloren 0,0175 Grm. an Gewicht; die übrig bleibenden 0,2747 ergaben nach halbstündigem starken Glühen einen Gewichtsverlust von 0,0744 Grm. Berechnet man, wie viel 0,2747 Grm. MnO_2, H_2O durch Reduction auf $MnO_{\frac{4}{3}}$ an Gewicht verlieren müssen, so ergiebt sich ein berechneter Verlust von 0,0749, der mit dem gefundenen 0,0744 fast völlig übereinstimmt. Der aus dem essigsauren Salz erhaltene Körper hat demnach die Zusammensetzung MnO_2, H_2O. Sein specifisches Gewicht ergab sich durch Untersuchung der auf dem Platinblech festhaftenden Schicht zu 2,465, mittelst des Pyknometers zu 2,663, Mittel 2,561.

2. *Salpetersaures Manganoxydul*. Die Lösung wurde hier, um zu sehen, ob die Säure während der Elektrolyse auf das Mangansuperoxydhydrat ähnlich wie auf die Bleiverbindung wasserentziehend wirkt, concentrirter genommen, nämlich 1 Thl. Salz auf 10 Wasser. Die erhaltenen schwarzen Schichten zeigten sich in optischer Beziehung mit den aus dem essigsauren Salz erhaltenen völlig identisch; ihr specifisches Gewicht wurde zu 2,596 gefunden. Durch das Trocknen unter der Luftpumpe reducirten sich 0,6124 Grm. auf 0,5671, welche bei 100° sich auf 0,5236 verringerten. Nach Verlauf von 6 Stunden, während welcher Zeit der Tiegel auf der Wage blieb, war das Gewicht indeſs wieder auf 0,5410 gestiegen. Diese Zahlen zeigen zunächst, daſs die Verbindung bei 100° bereits Wasser verliert; dann mögen sie als Beispiel dienen, wie nothwendig bei Feststellung des Wassergehalts das Trocknen unter der Luftpumpe ist. Nach dem Glühen betrug der Gewichts-

verlust der 0,5671 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Körpers 0,1611 Grm., während die Reduction von 0,5671 MnO_2, H_2O auf $MnO_{\frac{4}{3}}$ die Zahl 0,1543 verlangt. Die Vergleichung der beobachteten Zahl mit der berechneten zeigt, daſs die Salpetersäure nicht, wie beim salpetersauren Blei, während der Elektrolyse wasserentziehend wirkt, und daſs der aus dem salpetersauren Manganoxydul dargestellte Körper des Hydroxyd MnO_2, H_2O ist.

3. Wismuth.

Während beim Blei und Mangan die Superoxyde sich fast bei allen löslichen Salzen mit Leichtigkeit bilden, so müssen bei den folgenden Metallen besondere Lösungen angewandt werden, um den an der positiven Elektrode ausgeschiedenen Körper homogen und rein zu erhalten, wofür die zu Anfang auftretenden Interferenzfarben der dünnen Schichten das beste Kriterium sind.

Poggendorff (diese Annalen Bd. LXXIV, S. 586) hat gezeigt, daſs eine polirte und arsenfreie Wismuthplatte als Anode in einer concentrirten Kalilösung in Folge der Bildung von Superoxyd allmählig die Farben der Newton'schen Ringe annimmt. Für die optische und chemische Untersuchung ist es indeſs nothwendig, die dünnen Schichten auf Platin zu erhalten. Die folgende Lösung hat sich für diesen Zweck am besten bewährt:

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd (durch Verdünnen der Auflösung des Metalls in Salpetersäure niedergeschlagen) ist wie alle Wismuthsalze in Alkali unlöslich, löst sich aber in beträchtlicher Menge darin, wenn zugleich weinsaures Alkali vorhanden ist. Man trägt das basische Wismuthsalz am besten in eine Lösung von neutralem weinsaurem Natron (kohlensaures Natron mit Weinsäure neutralisirt) ein, welches ich als das beste Auflösungsmittel erkannt habe. Aus dieser Lösung scheidet indeſs der Strom noch keine Verbindung von constanter Zusammensetzung ab; man muſs sie erst mit kaustischer Natronlauge versetzen, welche einen Theil des Wismuthoxyds wieder fällt, wenn vorher zu viel

zugesetzt war. 50 Grm. salpetersaures Wismuth, 60 weinsaures Natron und 40 Aetznatron in 500 CC. Wasser sind ein passendes Verhältnifs.

Aus dieser Lösung scheidet der Strom zweier Daniell's (s. den beim Blei beschriebenen Zersetzungsapparat) zuerst Schichten ab, deren Farben an Schönheit denen des Bleis und Mangans nicht nachstehen. Die erste Farbenreihe ist analog den Farben der Newton'schen Ringe matt; dann aber wiederholen sie sich dreimal in fast gleicher Pracht und noch bei der achten Reihe sind deutlich Grün und Roth zu unterscheiden. Diese gehen bei weiterem Wachsen in ein Kupferroth und schliefslich in ein glänzendes Schwarz über. Der Strom darf nicht stärker seyn, als so dafs zwischen dem zweiten Erscheinen derselben Farbe (Wachsen der Schicht um eine halbe Wellenlänge) 15 bis 20 Minuten verfliefsen. Wenn sogleich die erste Farbenreihe glänzend ist, so kann man schon hieraus schliefsen, dafs der Niederschlag nicht homogen ist; es tritt alsdann nach kurzer Zeit Sauerstoffentwickelung ein und es entsteht an der Anode ein lockerer brauner Körper, welcher weniger Sauerstoff enthält. Diefs gilt übrigens von allen Metallen: sind die dünnen Schichten rein und homogen, so ist stets die erste Reihe der Farben, gleichwie die der Newton'schen Ringe, weit weniger glänzend als die zweite und dritte.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde die positive Platinplatte des Zersetzungsapparates durch den Strom mit einer stärkeren schwarzen Schicht bedeckt. Dieselbe läfst sich nach dem Trocknen leicht abreiben und liefert dann kleine braunschwarze Schuppen, die äufserlich das krystallinische Aussehen des gewöhnlichen Anilinpräparates haben aber nichts weniger als krystallinisch sind. 0,8112 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz wogen mit dem Wasser des kleinen Pyknometers 5,5768 Grm., woraus sich das specifische Gewicht zu 5,571 berechnet.

Der Körper verhält sich ganz wie ein Superoxyd; er entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem sich Wismuthchlorid auflöst. Schon beim Erhitzen unter 100° geht Wasser

fort. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 0,7865 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz im Porcellantigel erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand; der Rückstand war Wismuthoxyd und der Gewichtsverlust betrug 0,0781 Grm. Die Zusammensetzung BiO_2, H_2O verlangt einen Gewichtsverlust von 0,0793.

Wendet man stärkere Ströme an als solche, vermöge deren die aus der beschriebenen Lösung erhaltenen Schichten schneller als in 15 Minuten um $\frac{1}{2}$ Wellenlänge wachsen, so erhält man unter Sauerstoffentwickelung gelbbraune Schichten, die mit Salzsäure weniger Chlor geben; bei noch gröfserer Stromstärke ist der Niederschlag an der positiven Polplatte pulverförmig und rein weifs. Derselbe erwies sich als Wismuthoxyhydrat.

4. Kobalt.

Wird eine neutrale oder saure Lösung eines Kobaltsalzes zwischen Platinplatten zersetzt, so entwickelt sich in der Regel am positiven Pole freier Sauerstoff, ohne dafs derselbe mit dem Metall der Lösung eine Verbindung eingeht. Nur bei grofser Stromdichtigkeit, die man erhält, wenn man statt der Platten Drähte anwendet, überzieht sich der positive Poldraht mit einer pulverförmigen braunen Substanz, welche die Eigenschaft eines Superoxyds zeigt. Diese Beobachtungen sind schon von Fischer[1]) 1829 gemacht; weiter scheint meines Wissens über den Gegenstand nichts bekannt geworden zu seyn. Das aus gewöhnlichen Kobaltlösungen dargestellte Pulver zeigte sich nicht von constanter Zusammensetzung; durch Bestimmung des mit Salzsäure entwickelten Chlors ergab sich, dafs der Sauerstoffgehalt mit der Zeit abnimmt.

Zur Darstellung des reinen Körpers bereitet man zunächst durch Kochen von Weinstein und frisch gefälltem Kobaltoxydul mit Wasser das dem Brechweinstein entsprechende Doppelsalz von weinsaurem Kobaldoxydul und weinsaurem Kali. Man erhält so eine hellpurpurrothe Flüssig-

1) Fischer, Kastn. Arch. Bd. XVI. 1829.

keit, welche indeſs nur wenig Salz gelöst enthält; der gröſste Theil der Doppelverbindung senkt sich als rosenrothes Pulver zu Boden. Nach dem Erkalten giebt man so lange Natronlösung hinzu, bis sich der Niederschlag eben zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst hat. Die Concentration habe ich so gewählt, daſs aus 40 Grm. salpetersaurem Kobaltoxyd 500 CC. Zersetzungsflüssigkeit erhalten wurden. Es scheint indeſs die Concentration sehr wesentlich nicht zu seyn, da jene Lösung, nachdem bereits durch den Strom mehr als die Hälfte des Kobalts ausgeschieden war, immer noch gute Resultate gab.

In dünneren Schichten erscheint der aus dieser Flüssigkeit elektrolytisch auf Platinblech niedergeschlagene Körper in den prächtigsten Interferenzfarben, welche denen des Bleis, Mangans und Wismuths an Farbenpracht nicht nachstehen, an Dauerhaftigkeit aber dieselben zu übertreffen scheinen. Wendet man denselben Apparat und dieselbe Stromstärke an, die zur Zersetzung der Bleilösungen diente, so erscheint dieselbe Farbe nach 17 bis 20 Minuten, einer Zeit, welche für die Bildung eines constanten Präparates nicht verkürzt werden darf.

Nachdem die Farben des Spectrums [1]) sich 8 bis 9 Mal, zuletzt nur noch Rothbraun und Graugrün, wiederholt haben, geht die Farbe der Schicht durch Dunkelpurpurroth in ein

1) Um die schönen Farben dieser Kobaltverbindung auch ohne Platinplatten zu fixiren, kann man oxydirbare Metalle, Messing oder Kupfer, anwenden, wenn dieselben vorher galvanisch mit einem dünnen Platinüberzuge versehen sind. Die hierzu geeignete Platinlösung erhält man dadurch, daſs man eine verdünnte Auflösung von Platinchlorid (1 : 100) bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Natron versetzt. Der schwache Strom eines oder zweier Kupfer-Zink-Elemente überzieht Kupferblech innerhalb 12 bis 30 Minuten mit einer festhaftenden Platinschicht, auf welcher sich die Kobaltfarben ebenso schön wie auf Platinplatten bilden.

In Wismuthlösung hingegen wurden dieselben platinirten Kupferbleche vom elektrolytischen Sauerstoff durchdrungen und das Kupfer darunter aufgelöst; zur Fixirung der Wismuthfarben muſsten Messing oder Kupfer vorher vergoldet werden. In neutralen und sauren Lösungen halten aber auch die Vergoldungen der positiven Polplatte nicht dicht.

glänzendes Schwarz über. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe löst sich der Körper leicht in kleinen Schuppen von der Platinplatte los. Diese entwickeln, mit Salzsäure übergossen, Chlor und geben mit Schwefel- oder Salpetersäure dunkelbraune Auflösungen, welche durch Erhitzen prächtig blau werden.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurden 0,4602 Grm. in das Pyknometer gebracht und dann dasselbe mit Wasser gefüllt [1]); das Gewicht von Substanz plus Wasser betrug 5,1865, woraus sich das specifische Gewicht = 2,493 ergiebt. Ein zweiter, nach derselben Methode angestellter Versuch, gab 2,524; ein dritter nach der anderen Methode, wobei als Träger der Schicht ein 0,9871 Grm. schweres Platinblech diente, 2,417; — Mittel 2,483.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 0,5612 Grm. der trockenen Substanz in einem Kugelrohr im Wasserstoffstrom geglüht; das erhaltene metallische Kobalt wog 0,3316 Grm. Berechnet man aus der Formel Co_2O_3, $2H_2O$ den Metallgehalt, so ergiebt sich 0,3278 Grm. Kobalt, ein Werth, der mit dem gefundenen hinreichend übereinstimmt.

5. Nickel.

Die Bildung von Nickelsuperoxyd durch Elektrolyse eines löslichen Nickelsalzes ist wie die des Cobalts zuerst von Fischer a. a. O. nachgewiesen; es entsteht auf diese Weise ebenso schwierig wie das Cobaltoxyd und überhaupt nur bei grofser Stromdichte unter fortdauernder Sauerstoffentwickelung. Reiner und in gröfserer Quantität habe ich es erhalten aus dem Doppelsalze von weinsaurem Nickeloxyd und weinsaurem Kali, dessen Darstellung der beim Cobalt beschriebenen analog ist. Es bildet sich indefs auch so schwieriger als das Cobaltsuperoxydhydrat; überschüssiges Alkali scheint seine Bildung ebenso wie freie Säure zu beeinträchtigen.

Das specifische Gewicht der vom Platinbleich gelösten

1) Um Luftbläschen zu vertreiben, darf nicht erhitzt werden, weil der Körper hierdurch Wasser verliert und seine Dichtigkeit sich erhöht.

und unter der Luftpumpe getrockneten braunschwarzen Schichten, mittelst des kleinen Pyknometers bestimmt, ergab sich als Mittel aus drei Versuchen, deren Resultate 2,685, 2,732 und 2,814 waren, zu 2,744.

Durch Bestimmung des mit Salzsäure entwickelten Chlors mittelts Eisenvitriols und übermangansauren Kalis wurde der Sauerstoffgehalt am besten entsprechend der Formel $Ni_2O, 2H_2O$, obwohl ein wenig geringer gefunden. Diese Beobachtung eines zu kleinen Sauerstoffgehalts macht man auch bei den im Vorigen beschriebenen Verbindungen, besonders, wenn die Stromstärke zu grofs ist; sie ist stets von einem geringen Gehalt des Superoxyds an Oxydsalz begleitet, welches das Wasser in den Superoxydhydraten, wie es scheint, vertreten kann.

Die Bestimmung des Wassergehalts, wie beim Kobalt ermittelt, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Metall.	
Trocknes Präparat.	gefunden	berechnet aus $Ni_2O_3, 2H_2O$
0,1346	0,0746	0,0785
0,1516	0,0912	0,0884
0,1152	0,0631	0,0672

Demnach entspricht der Körper der Zusammensetzung $Ni_2O_3, 2H_2O$.

Resultate.

Die Hauptresultate der bisherigen Untersuchung sind folgende:

1. *Die aus alkalischen oder neutralen Metalllösungen durch Elektrolyse abgeschiedenen sogenannten Superoxyde sind Hydrate von der Zusammensetzung* RO, H_2O oder $R_2O_3, 2H_2O$. Der geringere Wassergehalt, den einige, wie das aus salpetersaurem Blei erhaltene Superoxyd, unter Umständen zeigen, wird durch den secundären Einflufs der freien Säure am positiven Pole bewirkt, welche dem Niederschlag allmählich Wasser entzieht.

2. *Zusammensetzung und specifische Gewichte* der untersuchten Körper sind folgende:

Bleisuperoxydhydrat	$Pb\,O_2,\ H_2O$	= 6,267
Mangansuperoxydhydrat	$Mn\,O_2,\ H_2O$	= 2,564 — 2,596
Wismuthsuperoxydhydrat	$Bi\ O_2,\ H_2O$	= 5,571
Cobaltsuperoxydhydrat	$C_2\ O_3,\ 2H_2O$	= 2,483
Nickelsuperoxydhydrat	$Ni_2\,O_3,\ 2H_2O$	= 2,744.

3. Diese Körper erscheinen bei dünnen Schichten in den prächtigsten Interferenzfarben, welche für die Bestimmung der Brechung und namentlich der Dispersion des Lichtes geeignet sind. Für die technischen Zwecke der Metallochromie sind besonders die neuen Farben des *Cobaltsuperoxydhydrats* wegen der Leichtigkeit ihrer Herstellung und ihrer Beständigkeit hervorzuheben.

4. *Sämmtliche Verbindungen werden nur durch schwache Ströme gebildet. Bei gröfserer Stromstärke als die angegebene enthalten die am positiven Pole entstehenden Niederschläge weniger Sauerstoff; bei hinreichender Stromintensität wird nur Sauerstoff frei, ohne dafs derselbe mit dem Metall in der Lösung eine Verbindung eingeht.*

Eine Erklärung dieser ungewöhnlichen Erscheinung, dafs der in gröfserer Menge und Dichtigkeit auftretende Sauerstoff weniger oxydirend wirkt, will ich nicht mit Bestimmtheit hinstellen. Bei Berücksichtigung aller Einzelresultate der Untersuchung scheint es indefs am wahrscheinlichsten, dafs bei stärkeren Strömen zugleich mit dem Superoxydhydrat auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, welche beiden Körper sich gegenseitig in Sauerstoff und Oxydhydrat zersetzen. Es spricht für diese Annahme namentlich der Umstand, dafs sich nicht nur in alkalischen Lösungen, sondern selbst in sauren, wie vom salpetersauren Mangan und Blei, bei grofser Stromintensität Oxydhydrate oder basische Oxyde am positiven Pole abscheiden.

Berlin, Juni 1870.

IX. *Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz; von R. Clausius.*

(Vorgetragen in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 13. Juni 1870 und mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einer im Jahre 1862 erschienenen Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie [1]) habe ich einen Satz aufgestellt, welcher in seiner einfachsten Form lautet: *die wirksame Kraft der Wärme ist proportional der absoluten Temperatur*. Aus diesem Satze, in Verbindung mit dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, habe ich im weiteren Verlaufe jener Abhandlung verschiedene Schlüsse über das Verhalten der Körper zur Wärme abgeleitet. Da der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sich auf einen einfachen mechanischen Satz, nämlich den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und mechanischer Arbeit, zurückführen läfst, so war ich im Voraus davon überzeugt, dafs es auch einen mechanischen Satz geben müsse, in welchem der Satz über das Wachsen der wirksamen Kraft der Wärme mit der Temperatur seine Erklärung findet. Diesen Satz glaube ich im Folgenden mittheilen zu können.

Es sey irgend ein System materieller Punkte gegeben, welche sich in einer stationären Bewegung befinden. Unter stationärer Bewegung verstehe ich eine solche, bei der die Punkte sich nicht immer weiter von ihrer ursprünglichen Lage entfernen, und die Geschwindigkeiten sich nicht fort und fort in gleichem Sinne ändern, sondern bei der die Punkte sich innerhalb eines begränzten Raumes bewegen, und die Geschwindigkeiten nur innerhalb gewisser Gränzen schwanken. Es gehören dahin alle periodischen Bewegungen, wie die Bewegungen der Planeten um die Sonne und die Schwingungen elastischer Körper; ferner solche unregelmä-

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 73; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie Bd. I, S. 242.

fsigen Bewegungen, wie man sie den Atomen und Molecülen eines Körpers zuschreibt, um seine Wärme zu erklären.

Seyen nun m, m', m'' usw. die gegebenen materiellen Punkte, x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z'' usw. ihre rechtwinkligen Coordinaten zur Zeit t, und endlich X, Y, Z; X', Y', Z'; X'', Y'', Z'' usw. die nach den Coordinatenrichtungen genommenen Componenten der auf sie wirkenden Kräfte. Dann bilden wir zunächst die Summe;

$$\Sigma \frac{m}{2}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right],$$

wofür wir, wenn v, v', v'' usw. die Geschwindigkeiten der Punkte sind, auch kürzer

$$\Sigma \frac{m}{2} v^2$$

schreiben können, welche Summen unter dem Namen der *lebendigen Kraft* des Systems bekannt ist. Ferner wollen wir folgenden Ausdruck bilden:

$$-\tfrac{1}{2}\Sigma(Xx+Yy+Zz).$$

Die durch diesen Ausdruck dargestellte Gröfse hängt, wie man sieht, wesentlich von den in dem Systeme wirkenden Kräften ab, und würde, wenn bei gegebenen Coordinaten alle Kräfte sich in gleichem Verhältnisse änderten, den Kräften proportional seyn. Wir wollen daher den Mittelwerth, welchen diese Gröfse während der stationären Bewegung des Systems hat, nach dem lateinischen Worte *vis*, die Kraft, das *Virial* des Systems nennen.

In Bezug auf diese beiden Gröfsen läfst sich nun folgender Satz aussprechen:

Die mittlere lebendige Kraft des Systems ist gleich seinem Virial.

Wenn wir den Mittelwerth einer Gröfse von ihrem veränderlichen Werthe dadurch unterscheiden, dafs wir über die Formel, welche die veränderliche Gröfse darstellt, einen wagerechten Strich machen, so können wir unseren Satz durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\Sigma \frac{m}{2}\overline{v^2} = -\tfrac{1}{2}\Sigma\overline{(Xx+Yy+Zz)}.$$

Was den Werth des Virials anbetrifft, so gestaltet er sich in den wichtigsten in der Natur vorkommenden Fällen sehr einfach.

Es möge z. B. angenommen werden, die Kräfte, welche die Massenpunkte erleiden, seyen Anziehungen oder Abstofsungen, welche sie selbst auf einander ausüben, und welche nach irgend einem Gesetze von der Entfernung abhängen. Bezeichnen wir dann die gegenseitige Kraft zwischen zwei Massenpunkten m und m', welche sich in der Entfernung r von einander befinden, mit $\varphi(r)$, wobei eine Anziehung als positive und eine Abstofsung als negative Kraft gelten soll, so haben wir für diese gegenseitige Einwirkung:

$$Xx + X'x' = \varphi(r)\frac{x'-x}{r}\,x + \varphi(r)\frac{x-x'}{r}\,x'$$

$$= -\,\varphi(r)\frac{(x'-x)^2}{r},$$

und da sich auch für die beiden anderen Coordinaten entsprechende Gleichungen bilden lassen; so folgt:

$$-\tfrac{1}{2}(Xx + Yy + Zz + X'x' + Y'y' + Z'z') = \tfrac{1}{2}\,r\varphi(r).$$

Indem wir dieses Resultat auf das ganze System von Punkten ausdehnen, kommt:

$$-\tfrac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r),$$

wobei das Summenzeichen auf der rechten Seite sich auf alle Combinationen der gegebenen Massenpunkte zu je zweien bezieht. Daraus ergiebt sich für das Virial der Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2}\Sigma\overline{r\,\varphi(r)}.$$

Man erkennt sofort die Analogie zwischen diesem Ausdrucke und demjenigen, welcher zur Bestimmung der bei der Bewegung gethanen Arbeit dient. Führt man die Function $\Phi(r)$ ein mit der Bedeutung:

$$\Phi(r) = \int \varphi(r)\,dr,$$

so hat man die bekannte Gleichung:

$$-\Sigma(X\,dx + X\,dy + Z\,dz) = d\,\Sigma\Phi(r).$$

Die Summe $\Sigma\Phi(r)$ ist diejenige, welche bei Anziehungen

und Abstofsungen, die nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung wirken, (abgesen vom Vorzeichen) das *Potential* des Systems von Punkten auf sich selbst genannt wird. Da es zweckmäfsig ist, auch für den Fall, wo das Gesetz, nach welchem die Anziehungen und Abstofsungen von der Entfernung abhängen, ein beliebiges ist, oder, noch allgemeiner gesagt, für jeden Fall, wo die bei einer unendlich kleinen Bewegung des Systems gethane Arbeit sich durch das Differential irgend einer nur von den Raumcoordinaten der Punkte abhängigen Gröfse darstellen läfst, einen bequemen Namen zu haben [1]), so schlage ich vor, die Gröfse, deren Differential den negativen Werth der Arbeit darstellt, nach dem griechischen Worte ἔργον, Werk, das *Ergal* des Systems zu nennen. Dann läfst sich der Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit sehr einfach aussprechen, und um die Analogie zwischen diesem Satze und unserem oben aufgestellten Satze über das Virial recht deutlich erkennen zu lassen, will ich beide Sätze hier neben einander stellen:

1) Die Summe aus der lebendigen Kraft und dem Ergal ist constant.

2) Die mittlere lebendige Kraft ist gleich dem Virial.

Um unseren Satz auf die Wärme anzuwenden, betrachten wir einen Körper als ein System bewegter materieller Punkte. In Bezug auf die Kräfte, welche diese Punkte erleiden, haben wir einen Unterschied zu machen. Erstens üben die Bestandtheile des Körpers unter einander anziehende oder abstofsende Kräfte aus, und zweitens können von Aufsen her Kräfte auf den Körper wirken. Danach können wir auch das Virial in zwei Theile zerlegen, welche sich auf die inneren und äufseren Kräfte beziehen, und

1) Der Ausdruck *Kraftfunction* oder *Kräftefunction* (englisch *force function*) hat neben einiger Unbequemlichkeit den Uebelstand, dafs er auch schon für eine andere Gröfse angewandt wird, welche zu der hier betrachteten in ähnlicher Beziehung steht, wie die Potentialfunction zum Potential.

welche wir das *innere* und das *äufsere Virial* nennen wollen.

Das innere Virial wird unter der Voraussetzung, dafs die inneren Kräfte sich sämmtlich auf Centralkräfte zurückführen lassen, durch die Formel dargestellt, welche wir oben schon für ein System von Punkten, die anziehend oder abstofsend auf einander wirken, angeführt haben. Dabei ist noch zu bemerken, dafs bei einem Körper, in welchem unzählige Atome sich unregelmäfsig, aber im Wesentlichen unter gleichen Umständen bewegen, so dafs alle möglichen Bewegungsphasen gleichzeitig vorkommen, es nicht nöthig ist, für jedes Atompaar den Mittelwerth von $r\varphi(r)$ zu nehmen, sondern die Werthe $r\varphi(r)$ so genommen werden können, wie sie in einem gewissen Momente bei der gerade stattfindenden Lage der Atome gelten, indem die daraus gebildete Summe ihren Gesammtwerth durch den Verlauf der einzelnen Bewegungen nicht merklich ändert. Das innere Virial hat somit den Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r).$$

Was die äufseren Kräfte anbetrifft, so ist am häufigsten der Fall zu betrachten, wo der Körper nur einen gleichförmigen, normal gegen die Oberfläche gerichteten Druck erleidet. Das hierauf bezügliche Virial läfst sich sehr einfach ausdrücken. Es wird nämlich, wenn p den Druck und v das Volumen des Körpers bedeutet, dargestellt durch

$$\tfrac{3}{2}pv.$$

Bezeichnen wir nun noch die lebendige Kraft der inneren Bewegungen, welche wir Wärme nennen, mit h, so können wir folgende Gleichung bilden:

$$h = \tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r) + \tfrac{3}{2}pv.$$

Es bleibt nun noch übrig, den Beweis unseres über die Beziehung zwischen lebendiger Kraft und Virial aufgestellten Satzes zu führen, was sehr leicht geschehen kann.

Die Gleichungen der Bewegung eines materiellen Punktes sind:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X;\; m\frac{d^2y}{dt^2} = Y;\; m\frac{d^2z}{dt^2} = Z.$$

Nun hat man aber

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right) = 2\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + 2x\frac{d^2x}{dt^2}$$

oder anders geordnet:

$$2\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -2x\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{d^2(x^2)}{dt^2}.$$

Wenn man diese Gleichung mit $\frac{m}{4}$ multiplicirt und dann für $m\frac{d^2x}{dt^2}$ die Gröſse X setzt, so kommt:

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -\tfrac{1}{2}Xx + \frac{m}{4}\cdot\frac{d^2(x^2)}{dt^2}.$$

Die Glieder dieser Gleichung mögen nun nach der Zeit von o bis t integrirt und die Integrale durch t dividirt werden, wodurch man erhält:

$$\frac{m}{2t}\int_0^t\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = -\frac{1}{2t}\int_0^t Xx\,dt + \frac{m}{4t}\left[\frac{d(x^2)}{dt} - \left(\frac{d(x^2)}{dt}\right)_0\right],$$

worin $\left(\frac{d(x^2)}{dt}\right)_0$ den Anfangswerth von $\frac{d(x^2)}{dt}$ bedeutet.

Die in dieser Gleichung vorkommenden Formeln

$$\frac{1}{t}\int_0^t\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt \text{ und } \frac{1}{t}\int_0^t Xx\,dt$$

stellen bei geeigneter Wahl der Zeitdauer t die Mittelwerthe von $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ und Xx dar, welche oben durch $\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$ und $\overline{Xx}$ bezeichnet wurden. Als Zeitdauer t kann man bei einer periodischen Bewegung die Dauer einer Periode wählen; bei unregelmäſsigen Bewegungen aber (und, wenn man will, auch bei periodischen) hat man nur darauf zu achten, daſs die Zeit t gegen diejenigen Zeiten, während welcher der Punkt sich in Bezug auf irgend eine Coordinatenrichtung in gleichem Sinne bewegt, sehr groſs ist, so daſs im Verlaufe der Zeit t schon viele Wechsel der Bewegung stattgefunden haben und die obigen Ausdrücke der Mittelwerthe schon hinlänglich constant geworden sind.

Das letzte Glied der Gleichung, welches die eckige Klammer als Factor hat, wird bei einer periodischen Bewegung zu Ende jeder Periode gleich Null, indem $\frac{d(x^2)}{dt}$ zu Ende der Periode wieder den anfänglichen Werth $\left(\frac{d(x^2)}{dt}\right)_0$ annimmt. Bei einer Bewegung, die nicht periodisch, sondern unregelmäſsig variirend ist, wird die eckige Klammer nicht so regelmäſsig gleich Null, aber ihr Werth kann doch nicht fortwährend mit der Zeit wachsen, sondern nur innerhalb gewisser Gränzen schwanken, und der Divisor t, mit welchem das Glied behaftet ist, muſs demnach bewirken, daſs bei sehr groſsen Werthen von t das Glied verschwindend klein wird. Lassen wir daher dieses Glied fort, so können wir schreiben:

$$\frac{m}{2}\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -\tfrac{1}{2}\overline{Xx}.$$

Da dieselbe Gleichung auch für die übrigen Coordinaten gilt, so kommt:

$$\frac{m}{2}\overline{\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]} = -\tfrac{1}{2}\overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

oder kürzer geschrieben:

$$\frac{m}{2}\overline{v^2} = -\tfrac{1}{2}\overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

und für ein System von beliebig vielen Punkten ergiebt sich ganz entsprechend:

$$\Sigma\frac{m}{2}\overline{v^2} = -\tfrac{1}{2}\Sigma\overline{(Xx + Yy + Zz)}.$$

Somit ist unser Satz bewiesen, und man sieht zugleich, daſs er nicht bloſs für das ganze System von materiellen Punkten und für die drei Coordinatenrichtungen zusammen, sondern auch für jeden materiellen Punkt und für jede Richtung besonders gültig ist.

X. *Ueber Spectra negativer Elektroden und lange gebrauchter Geissler'schen Röhren; von Prof. Dr. Edm. Reitlinger und Prof. Moriz Kuhn.*

(Mitgetheilt von den HH. Verf. aus d. Sitzbr. d. Acad. d. Wiss. zu Wien.)

In der Zwischenzeit von Brewster's und Miller's Arbeiten bis zu den epochemachenden von Bunsen und Kirchhoff vollzog sich der Fortschritt der Spectralanalyse vorzüglich auf elektrischem Gebiete. Man lernte die Metallinien von jenen trennen, die von den Bestandtheilen der Luft herrühren, und Dove lenkte bereits 1858 die Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Spectra an einer positiven und an einer negativen Elektrode [1]); er hob die unmeſsbare rasche Umwandlung des einen Spectrums in das andere bei der Commutation und die eventuellen Aufschlüsse, die man auf diesem Wege über die Beschaffenheit des Nordlichtes bekommen könne, hervor. Gleichfalls 1858 begann Plücker seine berühmten Arbeiten über die Spectra in Geissler'schen Röhren. In demselben Jahre verglich auch van der Willigen das Luftspectrum an der positiven und negativen Elektrode und constatirte die dem Letzteren eigenthümlichen drei Maxima [2]). Die chemischen und astronomischen Triumphe der Spectralanalyse nahmen in den nächsten Jahren nach Bunsen's und Kirchhoff's Auftreten, alle Thätigkeit in Anspruch und so blieben Dove's und van der Willigen's Beobachtungen bis vor Kurzem ohne Fortsetzung und eingehendere Bearbeitung. Aber an die mit verdünnten Gasen gefüllten Röhren knüpfte sich die räthselhafteste Entdeckung, welche die Spectralanalyse seit Bunsen und Kirchhoff bereicherte, die mehrfacher Spectra eines und desselben Stoffes, welche von Plücker und

1) Pogg. Ann. 1858, Bd. CIV. S. 184 bis 188.

2) Pogg. Ann. 1859, Bd. CVI. S. 626 ff.

Hittorf gemacht[1]), durch Wüllner bestätigt und ausgedehnt wurde[2]). Sie wurde vor wenigen Monaten von Dubrunfaut bestritten[3]), indem er das zweite Wasserstoffspectrum Wüllner's durch Stickstoffreste im Gase erklären wollte. Wüllner hat aber seine Entdeckung *dieser* Erklärung gegenüber aufrecht erhalten[4]), und dafs er diefs zu thun berechtigt war, hat unsere, im Folgenden mitgetheilte Untersuchung vollständig bestätigt. Dennoch müssen in Plücker's und Wüllner's Entdeckung die thatsächlichen Erscheinungen von der theoretischen Auslegung unterschieden werden, und wir werden auf die wichtigste Frage nach der Mehrheit der Spectra eines Stoffes als solchen am Schlusse der vorliegenden Arbeit nochmals zurückkommen. 1865 veröffentlichte v. Waltenhofen eine interessante Arbeit über die Reihenfolge, in welcher Spectrallinien bei fortgesetzter Verdünnung verschwinden[5]). Bereits im Jahre 1858 hat Plücker auch das eigenthümliche magnetische Verhalten des Lichtes am negativen Pole entdeckt[6]). Da dessen Erklärung jedoch bis heute nicht von jeder Schwierigkeit befreit ist, so mufste sich hiedurch das Interesse an der spectralanalytischen Verschiedenheit zwischen dem Lichte im positiven Theile des elektrischen Funkens und dem Lichte an der negativen Elektrode steigern.

Indem wir im October vorigen Jahres beschlossen, die Studien Dove's und van der Willigen's aufzunehmen, waren wir von drei Gedanken vorzüglich geleitet: 1) hofften wir über das magnetische Licht Aufschlüsse zu erlangen; 2) mufste es uns nach den älteren Angaben möglich schei-

1) *Philos. Trans.* 1865, Bd. 155, S. 1 ff.

2) Festschrift der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zur 50jährigen Jubelfeier der Universität Bonn. Bonn bei A. Markus 1868. S. 7. Pogg. Ann. 1868, Bd. CXXXV, S. 496 ff. 1869, Bd. CXXXVII, S. 337 ff.

3) *Compt. rend. T.* 69, *p.* 1245. *T.* 70, *p.* 448.

4) *Compt. rend. T.* 70, *p.* 125.

5) Sitzb. d. k. Akad. d. W. math.-naturw. Cl. LI. Bd. II. Abth. 1865, S. 537 ff.

6) Pogg. Ann 1858, Bd. CIII, S. 88 ff.

nen, spectralanalytische Kennzeichen für negativ-elektrische Zustände zu bekommen und dadurch negative Elektricität vielleicht in grofsen irdischen und himmlischen Erscheinungen entdecken zu können; 3) durften wir erwarten, vielleicht zwischen den mehrfachen Spectris eines Stoffes im engen Theil und den mehrfachen Spectris je nach der Elektrode einen Zusammenhang zu entdecken.

Sicher aber mufsten wir neue Thatsachen auffinden, wenn wir den Unterschied des Lichtes an den beiden Elektroden nicht blofs bei Luft, sondern bei den einzelnen Gasen aufsuchten. Wir durften voraussetzen, dafs Stickstoff und atmosphärische Luft übereinstimmen würden, und dafs Wasserstoffgas, Sauerstoffgas usw. Neues geben würden. In der That verschafften wir uns drei Geisler'sche Röhren, eine Stickstoffröhre, eine Wasserstoffröhre, und eine Sauerstoffröhre, bezeichnet entsprechend mit *N*, *H* und *O*, und wir fanden am negativen Pole von *N* die van der Willigen'schen drei Maxima, am negativen Pol von *H* ein grüngelbes Maximum, am negativen Pol von *O* sechs Maxima: ein rothes, ein gelbgrünes, ein grünes, ein grünblaues, ein blaues und ein violettes. Diese drei Spectra beobachteten wir bereits November, aber wir wollten von den sämmtlichen Spectris dieser Röhre sorgfältige Zeichnungen anfertigen und diese mit einer gleichzeitigen Zeichnung des Sonnenspectrums combiniren, um unsere Resultate durch Beziehung auf die nächstliegenden Fraunhofer'schen Linien sowohl selbst mit Beobachtungen der *Aurora borealis*, des Zodiacallichtes, der Protuberanzen und anderer kosmischen Lichterscheinungen vergleichen zu können, als auch für spätere Beobachter unsere Wahrnehmungen verwendbarer zu machen.

Diese Beobachtungen machten wir mit einem gewöhnlichen Spectralapparate, der ein Steinheil'sches Flintglasprisma besitzt. Um sowohl den Beobachtungen als auch den Zeichnungen ein gröfstmögliches Maafs von Genauigkeit zu geben, wandten wir uns an Hrn. Prof. Hlasiwetz, und derselbe stellte uns mit gröfster Liberalität den in seinem Besitze befindlichen, vom Professor, nunmehrigen Hof-

rath, Ritter von Schrötter und Hrn. Starke sehr zweckmäfsig construirten, mit drei Prismen versehenen grofsen Spectralapparate zu Gebote. Sollten die Zeichnungen [1]) die nöthigen Details, einen genügend grofsen Mafsstab und die erforderliche Genauigkeit besitzen, so konnten sie nur in einem längeren Zeitraume vollendet werden. Inzwischen erschien in den *Comptes rendus* der Pariser Akademie vom 10. Januar eine Mittheilung Secchi's, worin er nebst Anderem, was sich direct auf die Sonne bezieht, auch erwähnt, dafs er mehrfache Spectra desselben Stoffes je nach dem engen oder weiten Theile der Geissler'schen Röhren wahrnimmmt [2]). Er schreibt diese verschiedenen Spectra demselben Stoffe bei verschiedener Temperatur zu. Insbesondere glaubt er der Erste zu seyn, der im engen und weiten Theile einer Geissler'schen Röhre verschiedene Spectra sieht. Aber eine Arbeit über die Schichtung des elektrischen Lichtes, die einer von uns am 3. Januar 1860 veröffentlichte, knüpfte bereits an eine solche Beobachtung des Hofrathes von Ettingshausen an [3]).

Durch langen Gebrauch erlitten zwei unserer Stickstoffröhren und eine Wasserstoffröhre Modificationen, auf welche wir später zurückkommen. Neben den Beobachtungen am grofsen Apparate stellten wir am kleinen Apparate Vergleichungen mittelst des sogenannten »Vergleichsprisma's« an. Wir verglichen die drei Spectra am negativen Pole mit den von Plücker zunächst berücksichtigten Spectris der capillaren Theile der drei Röhren, sowie auch mit dem Spectrum des Quecksilbers. In letzterer Beziehung sey erwähnt, dafs wir eine möglichst vollständige Vergleichung

1) Dieselben fertigt Prof. Kuhn an.

2) *Compt. rend. T.* 70, *p.* 82.

3) Sitzb. d. k. Acad. d. W. math.-naturw. Cl. XLIII. Bd. 1861. S. 15 ff. S. 16 sagt der Verfasser der Arbeit: »Ich hielt es daher für interessant, zu untersuchen, ob die obenerwähnte Verschiedenheit der Spectra in den verschieden weiten Theilen der Geissler'schen Röhren von einer Verschiedenheit des Spectrums einer und derselben Substanz je nach der Weite der Röhre oder von einer Anordnung verschiedener Stoffe herrührt.«

mit allen Metallspectris beabsichtigen. Das Resultat unserer bisherigen Vergleichungen ist folgendes: Von den drei Maximis am negativen Pole der Stickstoffröhre stimmt das am wenigsten brechbare (gelbgrüne) mit der hellsten Sauerstofflinie d. h. mit der hellsten Linie im engen Theile der Sauerstoffröhre. Das zweite Maximum stimmt mit gar keiner Linie eines engen Theils; das dritte Maximum stimmt mit einem schwachen Bande im engen Theile der Stickstoffröhre, wobei wir vorläufig nur von unmodificirten Röhren sprechen. Das Maximum am negativen Pole des Wasserstoffs stimmt mit keiner Linie im engen Theile einer unmodificirten Röhre. Von den fünf Maximis am negativen Pole der Sauerstoffröhre stimmt das gelbgrüne Maximum mit einer Linie im engen Theile der Sauerstoffröhre, das blaugrüne Maximum mit einer Linie im engen Theile der Stickstoffröhre, das violette Maximum mit der violetten Quecksilberlinie, das grüne und das blaue Maximum jedoch stimmt mit keiner Linie im engen Theile der drei unmodificirten Röhren. Von den Uebereinstimmungen schwächerer Linien behalten wir uns vor, bei späterer Gelegenheit vollständigere Mittheilung zu machen. Auch müssen wir beifügen, dafs die Vergleichungen nur jene Genauigkeit besitzen, die der kleine Apparat gestattet. Wir haben ferner die drei negativen Spectra untereinander verglichen und gefunden, dafs gar keine Maxima miteinander übereinstimmen, doch findet sich das violette Maximum am negativen Pole des Sauerstoffs als deutliche Linie auch am negativen Pole des Stickstoffs. Da beide Röhren von Geissler mittelst der Quecksilberluftpumpe hergestellt sind, so kann das Auftreten der violetten Quecksilberlinie in beiden Fällen keine Verwunderung erregen. Unter Berücksichtigung des Quecksilberspectrums, von dem noch eine oder die andere Linie aufser der erwähnten mit schwachen Linien in den Röhren stimmt, ergiebt sich jedenfalls aus den vorliegenden Beobachtungen bereits das wichtige Resultat, dafs man, abgesehen von Quecksilber- und später zu erwähnenden Natrium-Spuren, mindestens sechs verschiedene Spectra in den drei Röhren hat.

Indem am grofsen Apparate die Beobachtungen sehr lange fortgesetzt wurden, ergab sich nicht nur die von Wüllner beobachtete Veränderung der Wasserstoffröhre, sondern auch eine nicht minder interessante Modification der Stickstoffröhre. Die modificirte Wasserstoffröhre ergab das von Wüllner *H* II benannte, von Bettendorff in der Festschrift zum Bonner-Jubiläum gezeichnete Spectrum. Indem der eine von uns sowohl dieses, als das Spectrum im engen Theile der noch nicht modificirten Stickstoffröhre zeichnete, ergab sich mit unwiderleglicher Evidenz, dafs dieses Spectrum nicht von Stickstoffresten in der Wasserstoffröhre herrühren kann, dafs also Wüllner gegen Dubrunfaut in dieser Beziehung unbedingt Recht hat.

Was die Modification der Stickstoffröhre betrifft, so nahm sie folgenden Verlauf. Während anfangs das negative Glimmlicht in scharfer Begränzung und wenig ausgebreitet den negativen Poldraht umgab und der jenseits des dunklen Raumes befindliche Theil des betreffenden weiteren Röhrenstückes wenig hell war, wurde nach einiger Zeit das Glimmlicht gröfser und füllte den ganzen Raum um den negativen Poldraht bis zum Glase; zugleich war auch der jenseits des dunklen Raumes befindliche Theil des betreffenden Röhrenstückes heller geworden. Da trat eine weitere Veränderung der Röhre derart ein, dafs das Glimmlicht nahezu verschwand, das Licht an der Uebergangsstelle von der capillaren Röhre zum Stücke am negativen Pole sich schichtete und eine hellere Stelle zeigte, das Licht im engen Theile an Helligkeit abnahm und zugleich lavendelblau wurde, und endlich auch im Stücke am positiven Pole dunkle Schichten auftraten. Binnen einer halben Stunde war, nachdem einmal diese Erscheinungen sichtbar geworden waren, die Modification vollendet. War diefs geschehen, so verschwanden die während des Ueberganges wahrnehmbaren Schichten wieder gänzlich. Dagegen trat nun eine wunderschöne und äufserst lebhafte Fluorescenz ein, und zwar nicht nur am negativen Pole, sondern wohl in dem am negativen Pole befindlichen Röhrenstücke, aber daselbst

nun jenseits des dunklen Raumes, gegen den engen Theil der Röhre zu am lebhaftesten. Auch dort, wo der positive Poldraht das Glas berührte, trat eine deutliche Fluorescenzwirkung hervor. Ja zuweilen war die Fluorescenz in allen Theilen der Röhre bis zum dunklen Raume deutlich sichtbar, und nur gerade am negativen Pole war Dunkelheit. Zugleich war am positiven Pole eine dem Glimmlicht im späteren Stadium ähnliche Lichtumfluthung eingetreten. In der capillaren Röhre bemerkte man ab und zu, namentlich während des Umwandlungsprocesses, hell leuchtende gelbe Punkte. Sie traten an dem Ende der Röhre auf, das dem negativen Pole näher liegt. Der Spectralanalyse unterworfen, ergaben diese gelben Punkte ein Natriumspectrum von äufserster Lebhaftigkeit. Hervorzuheben ist noch, dafs die lavendelblaue Färbung des engen Theils nicht plötzlich auftritt, sondern sie wird zuerst an der dem negativen Pole zunächst liegenden Stelle der Capillarröhre sichtbar und breitet sich von da immer mehr nach der Mitte aus. Eine Commutation beschleunigt in diesem Stadium die Umwandlung, und nach derselben ist sie binnen Kurzem vollständig vollbracht.

Wenn man eine modificirte Stickstoffröhre der Untersuchung mit dem kleinen Apparate und dem Vergleichungsprisma unterwarf, so ergab sich folgende merkwürdige Thatsache: Die drei Maxima, die man am negativen Pole der unmodificirten Stickstoffröhre findet, sind jetzt in allen Theilen der Röhre sichtbar. Am negativen und positiven Pol, namentlich am letzteren, sieht man beinahe nur die drei Maxima. In der Mitte ist ein reicheres Spectrum, aber mit Ausnahme einiger schwacher Nebellinien stimmen dieses Spectrum und das am negativen Pol der unmodificirten Stickstoffröhre überein — um ganz deutlich zu seyn: nicht blos auf die drei Maxima, sondern ferner noch auf zahlreiche andere sichtbare Linien bezieht sich diese Uebereinstimmung, und nur in wenigen schwachen Nebenlinien läfst sich eine Verschiedenheit bemerken. Es ist also in dieser Röhre das, was van der Willigen und Andere als das

negative Spectrum der Luft betrachteten, durch alle Theile wahrnehmbar. Die Beobachtung gewinnt an Interesse, wenn wir uns erinnern, dafs nun auch der positive Pol wie von Glimmlicht umfluthet ist, und dafs die Fluorescenz des Glases jetzt keineswegs mehr am negativen Pole allein oder vorzüglich auftritt, sondern dafs sie auch jenseits des dunklen Raumes und am positiven Pole bemerkbar ist, ja manchmal jenseits des dunklen Raumes viel stärker als am negativen Pole, ja sogar bisweilen nur bis zum dunklen Raume, äufserst lebhaft, ohne sich über denselben hinaus zu erstrecken. In solcher Weise bekommt nach langem Gebrauch eine Stickstoffröhre ebenso wie eine Wasserstoffröhre ein neues Spectrum, was wir, wenn wir vom negativen Pol der unmodificirten Röhre nichts wüfsten, als *N*II in analoger Art auffassen könnten, wie Wüllner das Spectrum in der durch langen Gebrauch modificirten Wasserstoffröhre als *H*II betrachtet.

Nun wissen wir aber, dafs es das Spectrum des negativen Pols ist, das sich in der modificirten Röhre in allen Theilen findet. Ist vielleicht etwas Aehnliches auch bei der modificirten Wasserstoffröhre der Fall? Wir haben wohl nicht nöthig erst darauf hinzuweisen, welch merkwürdiger Zusammenhang sich in diesem Falle zwischen den Spectris am negativen Pole und den neuen Spectris im engen Theil durch langen Gebrauch modificirter Röhren ergäbe und wie dadurch *H*II Wüllner's in eine höchst beachtenswerthe Relation gebracht wäre. Nun die Beobachtung zeigt am negativen Pol einer Wasserstoffröhre ein grüngelbes Maximum, dem zwei schwache: eine grüne und grüngelbe Linie vorangehen, und zwei schwache: eine blaugrüne und eine blaue folgen, die mit dem grünblauen und blauen Maximum des negativen Poles der Sauerstoffröhre übereinstimmen. Im engen Theil der modificirten Röhre ist die Natrium-Doppellinie am hellsten, gehört aber natürlich nicht zu *H*II. Was von *H*II im kleinen Apparat sichtbar ist, sind fünf Linien, die mit den am negativen Pol der Wasserstoffröhre bemerkbaren vollständig übereinstimmen, nur dafs das Maxi-

mum nicht so deutlich hervortritt. Ueberhaupt zeigen sich bei den eben besprochnen Spectris manche relative Helligkeitsunterschiede, auf die wir für diesmal noch nicht eingehen. Die Auslegung dieser Thatsachen ergiebt sich von selbst und wird durch folgende merkwürdige Beobachtung noch evidenter.

Wir pumpten auf einer zweistiefligen Luftpumpe eine Röhre so lange aus, bis die Barometerprobe ihren niedersten Stand erreicht hatte und sich zeigte, man könne nicht weiter. Die abgeschmolzene Röhre zeigte im engen Theile eine Uebereinanderlagerung des gewöhnlichen Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Spectrums; die Sauerstofflinien waren davon die relativ hellsten. Am negativen Pole der Röhre sah man auch, wie meist bei Luftröhren, drei Maxima, neben denen wenig mehr wahrzunehmen war; bei näherer Prüfung zeigte sich aber, dafs diese drei Maxima nicht die gewöhnlichen waren, sondern mit den drei Wasserstofflinien, d. h. $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ stimmten.

Ein besonderes Interesse nehmen noch die Fluorescenz-Erscheinungen in Anspruch. Längst ist die Fluorescenzwirkung des elektrischen Funkens bemerkt worden, insbesondere findet man aber allgemein die Fluorescenzwirkung des Lichtes am negativen Pol hervorgehoben. Diese Sprechweise, die man noch in allen Büchern angewendet findet, gehört aber jedenfalls Anschauungen über das elektrische Licht an, welche mit den durch die Spectralanalyse rectificirten nicht mehr übereinstimmen. Durch die Spectralanalyse ist es höchst wahrscheinlich geworden, dafs die Zusammensetzung des von einem glühenden Körper ausgesendeten Lichtes nicht von der Ursache des Glühzustandes, z. B. Verbrennungsprocefs, elektrischer Strom usw., sondern nur von der materiellen Beschaffenheit des glühenden Körpers abhängt. Was ist Fluorescenz anderes als die Wirkung ultravioletter Lichtbestandtheile? Warum sollte also hier etwas anderes gelten? Dadurch, dafs nun mit der Verbreitung des sichtbaren Spectrums des Lichtes am negativen Pole durch die ganze Röhre eine analoge Ausbreitung der Fluorescenzwir-

kung Hand in Hand geht, wird die richtige Auffassung der Fluorescenzwirkung in markanter Weise unterstützt. Eine interessante Beobachtung ist es auch, dafs bei einer modificirten Stickstoffröhre die Fluorescenzwirkung unter gewissen Umständen durch Stromtheilung wie verstärkt erscheint. Man kann sich dieselbe kaum anders erklären, als dafs im letzteren Falle gerade der die Fluorescenzwirkung bedingende materielle Träger einen mindestens relativ gröfseren Antheil an der Strahlenemission erhält. Also auch diese Beobachtung ist nur mit der von uns vertretenen Ansicht von der Fluorescenzwirkung des elektrischen Lichtes einer plausiblen Deutung fähig. — Um es nochmals kurz und mit anderer Ausdrucksweise zu sagen: Es verhält sich mit den ultravioletten Strahlen, wie mit den sichtbaren, sie werden von den Stoffen, wenn dieselben glühen, emittirt, sind für dieselben charakteristisch, wie Spectrallinien, aber unabhängig von der Glühursache, sey dieselbe chemisch oder, wie in unserem Falle, elektrisch. Dafs sich diefs durch unsere Untersuchung bestätigte, dürfte der Beachtung würdig seyn.

Kehren wir jetzt nochmals auf die Frage der mehrfachen Spectra einfacher Stoffe zurück, so wie auf die Spectra positiven und negativen Lichtes. Die Verbreitung der Spectra des negativen Lichtes in modificirten Röhren so wie das Wasserstoff-Spectrum am negativen Pole unserer selbsterzeugten Röhre scheinen für den stofflichen Ursprung dieser Spectra zu sprechen. Sollte bei dem Zusammenhang der Spectra modificirter Röhren mit denen des negativen Lichtes nicht auch der stoffliche Ursprung dieser zweiten Spectra wahrscheinlich seyn?

Die Thatsache, dafs der negative Pol einer neuen Röhre schon dasselbe Spectrum besitzt, wie der enge Theil der lange gebrauchten, legen wir also dahin aus, dafs ein bestimmtes Stoffgemenge, durch dieses Spectrum charakterisirt, am negativen Pole glüht. Jedenfalls glüht sodann dieses selbe Gemenge bei der modificirten Röhre auch im engen Theil, sey es, dafs sich durch den langen Gebrauch dieses

Stoffgemenge selbst immer mehr entwickelt z. B. aus dem Glase, oder sey es, dafs es durch Verschwinden des Hauptstoffes, indem z. B. derselbe von den Elektroden absorbirt wird, zur überwiegenden Geltung in der ganzen Röhre kommt. In dem »Stoffgemenge« dürften sich übrigens Stoffe in gröfserer Anzahl befinden. Die von uns bereits begonnene Reduction der einzelnen Linien auf einzelne Stoffe wird eine unserer nächsten Aufgaben bilden.

XI. *Ueber die durch Basaltcontact veränderten Braunkohlen vom Meissner;*
von Dr. A. von Lasaulx in Bonn.

Da die Controverse über die Entstehung des Basaltes und anderer vulkanischer Gesteine gerade hier in Bonn in der neueren Zeit wieder zu mannichfachen Discussionen Veranlassung gab, so erschien es geboten, einzelne, wenn auch lange als feststehend anerkannte Punkte in der Beweisführung für den eruptiven Charakter dieser Gesteine, den erneuerten Angriffen der Gegner gegenüber, nochmals und zwar eingehender zu untersuchen als es bis jetzt geschehen. Die bereits in dem trefflichen Werke C. v. Leonhard's »die Basaltgebilde« ausführlich mitgetheilten Beobachtungen über die Contactwirkungen des Basaltes auf die Braunkohlen am Meissner, Hirschberg und Habichtswald, über die die Arbeiten von Hundeshagen, Fr. Hoffmann und Untersuchungen von Karsten und Mitscherlich angeführt werden, aus denen der deutliche Beweis gefolgert wird, dafs die den oberen Theil des Berges bedeckenden, vulkanischen Gebilde auf die unterliegenden Braunkohlen entschieden verändernd eingewirkt haben, alle diese Beobachtungen versuchte Hr. Dr. Mohr dadurch zu widerlegen, (Sitzungsber. der niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde

zu Bonn 1868), dafs er folgenden Einwurf macht. Aus Analysen habe sich ergeben, dafs sämmtliche Kohlen, die bei 100° C. getrocknet worden, kein Wasser mehr enthalten. Der stängliche Anthracit von Meissner enthalte aber noch 10 bis 11 Proc. Bestandtheile des Wassers. Die Glanz- und Pechkohlen aber 20 bis 30 Proc. flüssige Stoffe. Ein Körper, der noch Wasser in unverbundenem Zustand enthalte, könne niemals glühend gewesen seyn, daher die Veränderung der Braunkohlen in diesem Falle nicht als Beweis einer feurigen Einwirkung des Basaltes angesehen werden dürfe. Die Frage erschien zu interessant, um sie nicht noch einmal genau zu prüfen. Die Resultate der zu diesem Zwecke angestellten Untersuchungen habe ich bereits im Allgemeinen an anderem Orte mitgetheilt: (Verhandl. des naturhist. Vereins für Rheinland und Westphalen 1869) und lasse sie hier folgen:

Der Weg, der hier zum Ziele führen mufste, war der, dafs zunächst durch eine Reihe von Analysen und specifischen Gewichtsbestimmungen genau die Art der Veränderung festgestellt wurde, die die Braunkohlen zeigen. So viel mir bekannt, sind über dieselben noch keine systematischen, analytischen Untersuchungen veröffentlicht worden. Dann mufste der Versuch gemacht werden, auf experimentellem Wege Braunkohlen unter dem Einflusse feuriger Einwirkung zu verändern. Der Vergleich der beiderseitig gewonnenen Resultate mufste entscheiden, ob man in der That die Veränderung der Braunkohlen im Contact mit Basalt einer Hitzeeinwirkung zuschreiben dürfe.

Zum Verständnisse der Untersuchungen sey unter Hinweis auf die bezüglichen Kapitel in Leonhard's Basaltgebilden II, 288 und mit specieller Benutzung der geologischen Schilderung der Gegend zwischen Meissner und Hirschberg von A. F. Moesta, einiges Allgemeine über die Lagerungsverhältnisse der Basalte und Braunkohlen am Meissner, von wo ich die zu untersuchenden Kohlen wählte, mitgetheilt.

Unter einer geschlossenen, mächtigen Basaltdecke, die das Hochplateau des Meissners bildet, und deren in die Tiefe setzender Stiel durch den Bergbau im Friedrichstollen centrisch durchfahren wurde, liegt die Braunkohlenablagerung, im Allgemeinen die Form einer Mulde zeigend. Die Mächtigkeit des Kohlenlagers steigt bis zu 90 und 100 Fufs, ist jedoch sehr wechselnd, da der hangende Basalt in seiner Auflagerungsfläche häufig Undulationen, gröfsere und kleinere Ausbauchungen zeigt. So erscheint das Flötz an manchen Stellen bis auf wenige Fufs Stärke verdrückt. Im Flötze erscheinen Einlagerungen von Letten, auch steht dasselbe mit dem Basalt nicht in unmittelbarem Contact, sondern wird von ihm durch eine dünne Schicht von Letten getrennt, die ganz verhärtet und mit Kohlenstückchen untermischt ist. Es ist das später noch zu erwähnende *Schwühl*, welches alle Eigenschaften eines ächten Reibungs- und Brandproductes zeigt. Darunter zunächst ist die Kohle anthracitähnlich, von muschligem Bruch, metallisch glänzend, oft stahlfarbig angelaufen, meist von kieseliger Beschaffenheit; dann folgt eine stänglich abgesonderte Kohle, die sogenannte Stangenkohle, der vorigen ähnlich und in dieselbe übergehend, nach unten glanzkohlenartig. Die einzelnen Stängel sind bis zu 1 Zoll dick, rechtwinklich auf die Basaltdecke gerichtet; meist gebogen und geknickt, folgt das Lager allen wellenförmigen Biegungen der Basaltdecke und bietet das Bild einer durch grofse Last zerdrückten und vercoakten Kohle. Weiter abwärts folgen bröckliche, glasglänzende Pechkohle und die eigentliche Pechkohle von wachsartigem Glanze, unregelmäfsigem, muschligem Bruch. Diese ruhen auf einer dickeren Schicht sogenannter Schwarzkohlen, einer ziemlich dichten Braunkohle von dunkler Farbe und guter Heizkraft. Unter diesen folgen Braunkohlen von erdiger Beschaffenheit, in denen Stücke von verkieseltem und bituminösem Holze erscheinen, deren Heizkraft sehr gering ist. Die Beschaffenheit der Kohle ist übrigens an den verschiedenen Lokalitäten verschieden und ab-

hängig von der Basaltdecke. Wo diese compact und geschlossen sich darstellt, da ist die Qualität der Kohlen besser und auch die Quantität der guten Kohlen gröfser, als da, wo der Basalt in Rollstücken und als mächtige Schutthalde über den Kohlen sich ausbreitet.

Durch die Güte des Hrn. Inspector Becker erhielt ich eine Suite der Braunkohlen aus dem Schwalbenthalerstollen vom Hangenden, also vom Basaltcontact bis zum Liegenden, in der die vorher aufgeführten Varietäten alle vertreten waren. Die Analysen der verschiedenen Kohlensorten geben also ein Bild der veränderten Natur der Kohlen vom entferntesten Theil des Flötzes bis zu dem den Basalt berührenden.

Das Schwühl, welches, wie wir gesehen haben, immer zwischen Basalt und Kohle liegt, stellt ein verworren säulenförmiges Gemenge von plastischem Thon mit anthracitartigen Kohlenstückchen dar. Die Höhlungen und Spalten zwischen den Stängeln sind mit einem Schwefelkiesanflug bedeckt. Der untere Theil des Schwühl ist bedeutend reicher an eingemengten Kohlenpartikeln, er gab im Sauerstoffstrom 23,41 Proc. Asche. Dagegen gab der obere Theil, wo der thonige Bestandtheil vorherrschte, 53,26 Proc. Asche, also immer noch 46,74 Proc. kohlige Beimengungen. Auch Bitumen ist deutlich nachzuweisen und ist seine Anwesenheit nicht wunderbar, da es in den folgenden Kohlen ebenfalls vorhanden. Die einzelnen, oft gröfseren Kohlenstückchen im Schwühl weichen ihrem Aussehen nach gar nicht von der anthracitischen Stangenkohle ab, die unter dem Schwühl liegt.

Die Analysen der nun folgenden Kohlen wurden alle an bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt, der Kohlenstoff und Wasserstoff durch Elementaranalyse mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd bestimmt, die Asche durch Verbrennen im Sauerstoffstrom erhalten, das Bitumen durch Aether ausgezogen, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel aus der Differenz bestimmt. Einige der angegebenen Resultate sind das Mittel aus mehreren Bestimmungen.

I. Metallisch glänzender Anthracit, in prismatische Stücke gesondert, die oberste Lage der Stangenkohle bildend, sowie dieselbe in dünnen Schnüren durchsetzend.

Die Analyse ergab:

C	=	80,40
H	=	3,30
S. O. N.	=	5,67
Bitumen	=	0,73
Asche	=	9,90
		100,00.

spec. Gew. = 1,412.

II. Die eigentliche Stangenkohle, der vorigen ähnlich, nur weniger glänzend, nach unten allmählich in die folgende Glanzkohle übergehend.

Die Analyse ergab:

C	=	78,14
H	=	3,73
S. O. N.	=	4,03
Bitumen	=	0,83
Asche	=	13,27
		100,00.

spec. Gew. = 1,397.

Die beiden Kohlen sind in Kalilauge nicht löslich, sie färben Kalilauge nicht einmal gelb; sie schmelzen, aber nur vor Entfernung des Bitumengehaltes; ist das Bitumen durch Aether ausgezogen, so schmelzen sie nicht mehr, blähen wenig auf und backen kaum zusammen.

III. Schwarze, pechglänzende Glanzkohle:

C	=	62,20
H	=	5,28
S. O. N.	=	22,75
Asche	=	9,77
		100,00.

spec. Gew. = 1,286.

Der Bitumengehalt, der 1,5 Proc. betrug, wurde für sich bestimmt. In Kalilauge kaum löslich, jedoch wird dieselbe gelb gefärbt.

IV. Braunschwarze dichte Braunkohle, einer 4 bis 5 Fuſs mächtigen Schicht.

A. Vom Hangenden dieser Schicht.

C	=	59,92
H	=	5,66
S. N. O.	=	26,12
Asche	=	8,30
		100,00.

spec. Gew. = 1,201.

B. Vom Liegenden derselben Schicht.

C	=	59,92
H	=	5,02
S. O. N.	=	27,89
Asche	=	7,77
		100,00.

spec. Gew. = 1,210.

Bitumen, in beiden reichlich vorhanden, wurde nicht mehr bestimmt. Diese Kohlen färben Kalilauge schnell tiefbraun.

Mit diesen scheinen wir an der Gränze der verändernden Einwirkung angekommen; denn der hangende und liegende Theil dieser Braunkohle zeigt keine bedeutende Abweichung mehr. Es konnte die Analyse der unterliegenden erdigen Braunkohle kein weiteres Interesse für unsere Untersuchung bieten.

Die Veränderung, welche die Braunkohlen nach oben, also dem Basaltcontacte zu, erlitten hat, läſst sich kurz dahin zusammenfassen: Der Gehalt an Kohlenstoff nimmt stetig zu, während der Gehalt an den übrigen flüchtigen Bestandtheilen abnimmt. Der Aschengehalt wächst ebenfalls und es unterscheidet sich die anthracitische Stangenkohle dadurch von Steinkohlenanthraciten, daſs der Aschengehalt so bedeutend ist. Die Bestandtheile der Asche konnten aber nicht aus der Braunkohle entfernt werden. Der Bitumengehalt nimmt natürlich nahe dem Basalte ab, ohne jedoch in der obersten Kohlenschicht gänzlich zu verschwinden, selbst die Kohlenstückchen des Schwühl sind noch schwach bituminös. Der Gehalt an flüchtigen Bestandthei-

len des Wassers beträgt in der anthracitischen Stangenkohle noch 10 Proc. Das specifische Gewicht nimmt mit dem Grade der Umwandlung zu.

Entsprechen diese Veränderungen solchen, die durch die Einwirkung der Hitze an Braunkohlen sich vollziehen lassen? Die Beantwortung dieser Frage bildet den experimentellen Theil dieser Untersuchungen.

Zu diesem Zwecke wurden Braunkohlenstücke der letzt analysirten dichten Braunkohle (IV) der Einwirkung flüssiger Hochofenschlacke ausgesetzt. Diese Versuche wurden auf dem Hochofen bei Neufs am Rhein angestellt, wozu mir der dortige Director Hr. Büttgenbach freundlichst seine Hülfe lieh. In drei recht grofsen hessischen Tiegeln wurden die Braunkohlenstücke in der Form von Scheiben von 2 bis 3 Zoll Dicke, in ein Bett von Sand und Thon festgeknetet. Bei einem wurde die Braunkohle unbedeckt gelassen, bei den beiden übrigen Stücken aber eine dünne etwa ½ Zoll starke Thonschicht über die Kohle gelegt und fest eingeknetet, um die Lagerungsverhältnisse in der Natur möglichst nachzuahmen. Die so beschickten Tiegel wurden nahe der Schlackengasse des Hochofens in einige Fufs tiefe Gruben eingesetzt, und nun die Schlacke, die bei regelmäfsigem Ofengange recht dünnflüssig war, in dieselben geleitet, so dafs sie schnell die Tiegel erfüllte und dieselben noch einige Fufs überdeckte. Um die nun erfolgende heftige Gasentwicklung, die die flüssige Schlacke aufwallen machte und heftig umherspritzte, möglichst zu verhindern, schütteten die Arbeiter sofort eine starke Schicht Asche über dieselbe, die dann nach kurzer Zeit mit kaltem Wasser übergossen wurde. Nach dem Erkalten, welches einen halben Tag dauerte, wurden die Tiegel sorgfältig abgedeckt, herausgenommen und ihres Inhaltes entleert. Die Braunkohle zeigte in allen drei Tiegeln eine gleiche Umwandlung. Wo die bedeckende Thonschicht zwischen Schlacke und Braunkohle sich befand, lag eine zerbröckelte Masse des Thons mit Kohlen und Schlackenstückchen untermengt. Die heftige Bewegung durch das Entweichen der Gase und

die auffliefsende Schlacke hatte dieses Reibungs- und Brandproduct, ganz analog dem Schwühl, hervorgebracht. Darunter zeigte die Kohle eine tief schwarze Farbe, sie zerfiel in kleine Prismen, viele von auffallend regelmäfsigen Formen: es war eine wirkliche Stangenkohle geworden. Die oberen Enden der Prismen waren stark glänzend, an einigen Stellen fast metallisch, nach unten zu wurden sie matt. Zwei dieser Kohlenstücke wurden untersucht.

Die Analyse ergab:

C	= 80,36	C	= 79,21	
H	= 3,04	H	= 3,13	
N. S. O	= 1,20	S. N. O	= 3,44	
Asche	= 15,40	Asche	= 14,22	spec. Gew. = 1,363.
	100,00.		100,00.	

Der Gehalt an Bitumen liefs sich durch Extraction mit Aether deutlich nachweisen, in Kalilauge rief diese Kohle nicht einmal gelbe Färbung hervor. Die unter der Einwirkung des feurig-flüssigen Magma's veränderten Kohlen enthalten noch Bitumen und die Bestandtheile des Wassers. Der Zusammensetzung nach unterscheiden sich dieselben nicht von den anthracitartigen Kohlen des Meissner. Dafs die flüchtigen Bestandtheile mehr entwichen sind, ist auf die Unmöglichkeit zu schieben, die Gasentweichung zu verhindern, eine bedeckende Lava würde hier einen weit besseren Abschlufs gegeben haben, als die äufserst dünnflüssige Hochofenschlacke. In beiden Fällen am Meissner und in der Schlackengasse des Hochofens war eine dichte Braunkohle mit nur 59 Proc. Kohlenstoff und 31 Proc. flüchtiger Bestandtheile in eine anthracitähnliche Stangenkohle von 80 Proc. Kohlenstoff und 5 bis 6 Proc. flüchtigen Bestandtheilen umgewandelt worden. Wo das Resultat bei gleichem Ausgang so übereinstimmend ist, warum sollten da die Mittel zur Veränderung verschieden gewesen seyn? Und so erscheint es also auch auf experimentellem Wege nachgewiesen, dafs die Veränderungen der Braunkohlen am Meissner im Contact mit Basalt ganz genau derart sind, dafs sie

auf die Einwirkung eines feurig-flüssigen Magma's schliefsen lassen. Damit bleibt uns der treffliche Beweis, der sich für die eruptive, vulkanische Natur der Basalte geltend machen liefs, in diesen Contactwirkungen erhalten.

Gewifs manche Einwürfe aber, die der geognostische Thatsachen vernachlässigende Neptunismus immer wieder zu machen versucht, werden in gleicher Weise zerfallen, wenn man sie nur ordentlich anfafst.

XII. *Zur Analyse der Silicate;* *von E. Ludwig*,

Prof. der Chemie an der Handels-Akademie zu Wien.

Ein von G. v. Rath zuerst beschriebener Feldspath vom Närödal in Norwegen [1]) war in den letzten Monaten Gegenstand mehrerer Analysen, welche von G. v. Rath [2]), von Rammelsberg [3]) und von mir [4]) ausgeführt wurden und die folgenden Resultate ergaben:

	G. v. Rath		Rammelsberg		Ludwig	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Kieselsäure	51,32	51,78	51,35	—	48,94	49,34
Thonerde	31,35	30,77	32,50	32,27	33,26	33,36
Kalk	15,65	16,23	15,33	14,67	15,10	14,85
Natron	1,86	—	—	3,29	3,30	3,36.

Rammelsberg ist geneigt [3]), die nicht unerheblichen Differenzen der Zahlen für Kieselsäure und Thonerde der Unsicherheit der Methoden zuzuschreiben, welche zur Analyse der Silicate in Anwendung kommen. Die genaue Trennung und Bestimmung der Kieselsäure und Thonerde ist

1) Diese Annalen, Bd. 136, S. 424.
2) Diese Annalen, Bd. 136, S. 424 und Bd. 138, S. 171.
3) Diese Annalen, Bd. 139, S. 178.
4) Sitzb. d. Wiener Academie Bd. LX, I. Abtheilung.

allerdings mit Schwierigkeit verbunden, allein sie ist nach meinen Erfahrungen nicht unmöglich und namentlich lassen sich Differenzen, wie die aus den obigen Daten sich ergebenden, leicht vermeiden; ich möchte sogar behaupten, dafs die Resultate von *sorgfältig* ausgeführten Silicatanalysen sich denen anderer Mineralanalysen, was Genauigkeit betrifft, ganz gut an die Seite stellen lassen.

Die Kieselsäure läfst sich allerdings nicht direct quantitativ aus der mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Masse abscheiden; ein Theil geht immer in Lösung (selbst wenn man wiederholt mit Salzsäure abdampft und dann durch längere Zeit auf 130° bis 140° erhitzt) und mufs separat bestimmt werden. Wenn die Aufschliefsung vollkommen gelungen ist und wenn die abgeschiedene Kieselsäure einige Male mit erwärmter Salzsäure behandelt wurde, so ist sie in den *meisten* Fällen *absolut rein*; sie hinterläfst mit Flufssäure behandelt *keinen* Rückstand und nur bei sehr schwer aufschliefsbaren Silicaten kann es vorkommen, dafs ein kleiner, wenige Milligramme betragender Rückstand bleibt. Die mit den übrigen Bestandtheilen in Lösung befindliche Kieselsäure wird durch Ammoniak mit der Thonerde *vollständig* gefällt und kann nach dem Glühen der unreinen Thonerde durch wiederholtes Behandeln mit rauchender Salzsäure *vollständig* und so rein abgeschieden werden, dafs sie mit Flufssäure behandelt *keinen* Rückstand hinterläfst. Versäumt man, die bei der Thonerde gebliebene Kieselsäure in Rechnung zu bringen, dann wird natürlich die Kieselsäurebestimmung zu niedrig, die Bestimmung der Thonerde von der Aufschliefsung mit kohlensaurem Alkali zu hoch ausfallen.

Wenn die Thonerde aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung mit Ammoniak gefällt, dann sofort aufs Filter gebracht, gewaschen und geglüht wird, so ist sie allerdings sehr unrein; sie enthält neben Kieselsäure auch noch etwas Kalk, Magnesia und Alkalien; wenn man aber nach der ersten Fällung mit *kohlensäurefreiem* Ammoniak absetzen läfst, nur die klare Flüssigkeit durchs Filter giefst, den Niederschlag in Salzsäure löst, die Lösung sehr stark

verdünnt und nun abermals mit Ammoniak fällt, so erhält man nach dem Auswaschen und Glühen eine Thonerde, welche nur die unvermeidlich anhaftende Kieselsäure enthält; man kann sich davon leicht überzeugen, indem man die kieselsäurehaltige Thonerde nach dem Wägen mit rauchender Salzsäure behandelt, die Lösung von der Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrate die reine Thonerde bestimmt; ihr Gewicht, mehr dem der kleinen Menge abgeschiedener Kieselsäure, wird dann sehr nahe dem Gewichte der unreinen, kieselsäurehaltigen Thonerde gleichkommt.

Die von der Thonerde durch Ammoniak befreite Flüssigkeit enthält keine wägbaren Mengen von Kieselsäure mehr, so dafs man (wenn zum Eindampfen der Filtrate nur Platingefäfse verwendet werden) Kalk und Magnesia frei von Kieselsäure abscheiden kann.

Um zu zeigen, wie weit Uebereinstimmung in den Ergebnissen mehrerer Analysen eines Silikates zu erreichen ist und wie die Bestimmungen der Thonerde von der Aufschliefsung mit kohlensaurem Alkali zu denen der Flufssäure-Aufschliefsung sich verhalten, führe ich die Resultate mehrerer Analysen eines *Oligoklases von Ytterby* an, welche in meinem Laboratorium vorgenommen wurden.

Von dem Materiale, welches mir Hr. Director G. Tschermak gütigst zur Verfügung stellte, wurden mit Sorgfalt reine Stücke ausgewählt und von diesen soviel gepulvert und gleichförmig gemengt, als für sämmtliche Analysen erforderlich war. Die bei den Analysen befolgte Methode war im Wesentlichen folgende, Das zum *feinsten Pulver* zerriebene, getrocknete Mineral wurde mit kieselsäurefreiem, kohlensaurem Natron-Kali gemengt und vor der Glasbläserlampe so lange erhitzt, bis die Masse in ruhigen Flufs kam; nach dem Erkalten wurde in Salzsäure gelöst und im Wasserbade zur staubigen Trockene gebracht; hierauf wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, Wasser zugefügt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abfiltrirt, die in der Platinschale zurückbleibende Kieselsäure noch drei bis viermal mit erwärmter Salzsäure behandelt, endlich aufs Filter ge-

bracht und ausgewaschen. Die geglühte Kieselsäure wurde jedesmal nach dem Wägen mit Flufssäure behandelt, sie hinterliefs bei *keiner* Analyse einen wägbaren Rückstand.

Das Filtrat von der Kieselsäure wurde mit *kohlensäurefreiem* Ammoniak (unter Vermeidung eines gröfseren Ueberschusses) gefällt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag im Becherglase in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen abermals mit Ammoniak gefällt; erst nach dieser zweiten Fällung wurde die Thonerde aufs Filter gebracht, mit Hülfe der Bunsen'schen Filtrirvorrichtung ausgesaugt und ausgewaschen. Nach dem Glühen und Wägen der so abgeschiedenen Thonerde wurde dieselbe im Platintiegel zwei bis dreimal mit rauchender Salzsäure erwärmt, wobei sich die Thonerde verhältnifsmäfsig leicht und vollständig auflöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt; die letztere nach dem Wägen mit Flufssäure behandelt, hinterliefs niemals einen wägbaren Rückstand.

Der Beweis dafür, dafs die zweimal gefällte Thonerde nach sorgfältigem Auswaschen nur Kieselsäure als Verunreinigung enthält, wurde dadurch geliefert, dafs nach Abscheidung der Kieselsäure aus der salzsauern Lösung die Thonerde nochmals gefällt, gewogen und das Filtrat untersucht wurde; im letzteren waren weder Kalk noch Alkalien nachzuweisen, es blieb nach dem Eindampfen und Glühen kein bestimmbarer Rückstand und das Gewicht der nun ganz reinen Thonerde, mehr dem der kleinen Kieselsäuremenge, kam dem Gewichte der unreinen Thonerde sehr nahe gleich. War die Thonerde nur einmal gefällt, so enthielt sie neben Kieselsäure auch noch Kalk und namentlich Alkalien.

Das Abdampfen der Filtrate von der Thonerde geschah ausschliefslich in Platingefäfsen; bisweilen schied sich dabei eine sehr geringe (etwa 2 bis 3 Milligramm betragende) Menge Thonerde aus, welche gesammelt und gewogen wurde, bevor man den Kalk fällte.

Bezüglich der Flufssäure-Aufschliefsung sey nur erwähnt, dafs die aufgeschlossene Masse zwei bis dreimal mit Schwe-

felsäure abgedampft und gelinde geglüht wurde, um die letzten Spuren von Kieselfluorwasserstoff zu vertreiben. Die Thonerde wurde auch hier zweimal gefällt; nach dem Glühen löste sie sich in Salzsäure vollständig auf und das nach der Fällung dieser Lösung mit Ammoniak erhaltene Filtrat enthielt weder Kalk noch Alkalien.

Ich lasse nun die Resultate der Analysen des Oligoklases folgen, die Analysen I, II, III, VIII sind von mir, IV, V, IX von Hrn. C. Etti, VI, X, XI von Hrn T. Teclu und VII von F. Oberhofer ausgeführt.

I. 1,4504 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 0,9370 Grm. reine Kieselsäure, 0,3389 Grm. unreine Thonerde und 0,0448 Grm. Kalk. Die unreine Thonerde mit Salzsäure gelöst, hinterliefs 0,004 Grm. Kieselsäure.

II. 1,4552 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 0,934 Grm. reine Kieselsäure, 0,3414 Grm. unreine Thonerde und 0,0444 Grm. Kalk. Die unreine Thonerde gab beim Behandeln mit Salzsäure 0,0065 Grm. Kieselsäure.

III. 1,5042 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 0,9636 Grm. reine Kieselsäure und 0,3578 Grm. unreine Thonerde; diese letztere hinterliefs beim Auflösen in Salzsäure 0,0104 Grm. Kieselsäure, die Lösung mit Ammoniak gefällt, gab 0,3450 Grm. reine Thonerde.

IV. 1,5765 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 1,008 Grm. reine Kieselsäure, 0,3767 Grm, unreine Thonerde und 0,0506 Grm. Kalk; die unreine Thonerde lieferte beim Behandeln mit Salzsäure 0,0154 Grm. Thonerde.

V. 1,2585 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 0,8090 Grm. reine Kieselsäure und 0,2965 Grm. unreine Thonerde, diese hinterliefs beim Auflösen in Salzsäure 0,0081 Grm. Kieselsäure.

VI. 1,6354 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 1,0439 Grm. reine Kieselsäure,

0,3951 Grm. unreine Thonerde und 0,0548 Grm. Kalk; die unreine Thonerde gab beim Auflösen in Salzsäure 0,0156 Grm. Kieselsäure und die Lösung mit Ammoniak gefällt gab 0,3749 Grm. reine Thonerde.

VII. 2,2396 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, gaben 1,4304 Grm. reine Kieselsäure, 0,5394 Grm. unreine Thonerde und 0,0716 Grm. Kalk. Aus der unreinen Thonerde wurden 0,0206 Grm. Kieselsäure abgeschieden.

VIII. 1,9682 Grm. Substanz mit Flufssäure aufgeschlossen, gaben 0,4504 Grm. Thonerde, 0,0622 Grm Kalk, 0,3616 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0881 Grm. Kaliumplatinchlorid.

IX. 2,2505 Grm. Substanz mit Flufssäure aufgeschlossen, gaben 0,5169 Grm. Thonerde, 0,0698 Grm. Kalk, 0,3993 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0872 Grm. Kaliumplatinchlorid.

X. 1,7451 Grm. Substanz mit Flufssäure aufgeschlossen, gaben 0,3997 Grm. Thonerde, 0,0539 Grm. Kalk, 0,3171 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0795 Grm. Kaliumplatinchlorid.

XI. 2,0246 Grm. Substanz mit Flufssäure aufgeschlossen, gaben 0,4692 Grm. Thonerde und 0,0644 Grm. Kalk.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	Aufschliefsungen mit kohlensaurem Natron-Kali.							Aufschliefsungen mit Flufssäure.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Kieselsäure	64,88	64,63	64,75	64,91	64,92	64,79	64,79	—	—	—	—
Thonerde	23,09	23,01	22,93	22,91	22,91	22,92	23,16	22,88	22,97	22,90	23,17
Kalk	3,09	3,05	—	3,20	—	3,35	3,19	3,16	3,10	3,09	3,18
Kali	—	—	—	—	—	—	—	0,86	0,75	0,85	—
Natron	—	—	—	—	—	—	—	9,02	8,78	8,88	—

	Mittel		
	Aufschliefsung mit kohlensaurem Natron-Kali	Flufssäure-Aufschliefsung	Mittel aller Analysen
Kieselsäure	64,81	—	64,81
Thonerde	22,99	22,98	22,99
Kalk	3,18	3,13	3,15
Kali	—	0,82	0,82
Natron	—	8,89	8,89
			100,66.

Durch diese Angaben wird, wie ich glaube, zur Genüge bewiesen, dafs bei richtiger Behandlung die Kieselsäure aus Silikaten sich vollkommen rein abscheiden läfst und dafs eine genaue Bestimmung derselben möglich ist. Aus der Zusammenstellung der Mittelzahlen für Thonerde und Kalk ergiebt sich ferner, dafs diese Bestandtheile aus der Aufschliefsung mit kohlensaurem Alkali sich ebenso scharf bestimmen lassen, wie aus der Aufschliefsung mit Flufssäure. Man mufs sich eben nicht damit begnügen, die abgeschiedenen Niederschläge zu wägen und in Rechnung zu bringen, sondern dieselben stets einer sorgsamen Prüfung unterziehen und die in denselben enthaltenen fremden Bestandtheile quantitativ bestimmen.

Verläfsliche Resultate wird man bei einer Silicatanalyse nur dann erhalten, wenn man sich von der Reinheit der Kieselsäure durch Behandlung mit Flufssäure überzeugt, wenn man die Thonerde zweimal fällt und wenn man in dem Niederschlage, welcher aus der Aufschliefsung mit kohlensaurem Alkali als unreine Thonerde erhalten wird, die anhängende Kieselsäure quantitativ abscheidet und in Rechnung zieht. Schon vor langer Zeit hatte Bunsen auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht und es sind z. B. seine Analysen des isländischen Tuffgebirges [1]) in der oben besprochenen Weise ausgeführt.

Wien, im Juni 1870.

1) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 61, S. 265.

XIII. *Ueber das Absorptionsspectrum der flüssigen Untersalpetersäure; von August Kundt.*

In der ersten Mittheilung, die Brewster über seine Entdeckung des merkwürdigen Absorptionsspectrums der gasförmigen Untersalpetersäure machte, giebt er zugleich an, dafs die flüssige Untersalpetersäure von den zahlreichen Absorptionsstreifen des Dampfes Nichts erkennen lasse. Als dann später gefunden wurde, dafs auch andere Dämpfe, z. B. die des Jod und Brom, ähnliche Wirkungen wie das untersalpetersaure Gas auf durchgehendes Licht ausüben, bestätigte sich, dafs dieselben Körper, wenn man sie im flüssigen Zustand anzuwenden vermag, jene zahlreichen Absorptionsstreifen nicht zeigen, gewisse grofse Partien des Spectrums auslöschen, die in keinen Beziehungen zu jenen einzelnen Linien stehen. Wenn man indessen mit Spectralapparaten, die keine zu starke Vergröfserung und zu bedeutende Dispersion haben (wenn man gut accommodiren kann, ist es angenehm ohne Fernrohr, mit dem blofsen Auge zu beobachten) die Absorption der flüssigen Untersalpetersäure untersucht, so erkennt man in demselben einige verwaschene schwarze Absorptionsbanden, die, wie man sich bald überzeugt, besonders hervortretenden Liniengruppen des Untersalpetersäure-Dampfes entsprechen. Am besten ist es für den Versuch, wenn man vor den etwas erweiterten Spalt des Spectralapparates, von dem, um ein höheres Spectrum zu haben, das Vergleichsprisma abgenommen ist, ein etwa $\frac{3}{4}$ Zoll weites Glasrohr zur Hälfte mit flüssiger Untersalpetersäure gefüllt, vertical so bringt, dafs die Gränze zwischen Flüssigkeit und Dampf sich gerade in der Mitte des Spaltes befindet. Im obern Theil des Spectrums sieht man dann die bekannten dunklen Gaslinien, im unteren, dem Absorptionsspectrum der Flüssigkeit, ist das ganze Spectrum vom blauen Ende bis ins Grün hinein absorbirt. Vom Grün bis zum rothen Ende erkennt

man aber deutlich, je nach den Umständen, drei bis fünf matte schwarze Banden, die mit stark ausgeprägten Liniengruppen im obern Spectrum deutlich und evident zusammenfallen. Wird die Untersalpetersäure etwas abgekühlt, so dafs bekanntermafsen die Intensität der gesammten Absorption abnimmt, so erkennt man am besten im untern Spectrum in Grün zwei matte Banden; wird dagegen die Flüssigkeit etwas erwärmt, so dafs sie dunkler braun wird, so treten die Banden im Roth deutlicher hervor. Die Coïncidenz derselben mit starken Gasliniengruppen im Roth ist dann unverkennbar.

Es scheint mir die hier beschriebene Thatsache in einigem Zusammenhang mit neueren wichtigen Ergebnissen der Spectralanalyse zu stehen; und dieser Umstand veranlafst mich dieselbe, auch wenn sie zur Zeit ganz vereinzelt steht, zu veröffentlichen. Von mehreren Beobachtern ist in neuerer Zeit nachgewiesen, dafs bei Erhöhung des Druckes unter dem ein glühendes Gas steht, sich die hellen Spectrallinien einiger Körper verbreitern, verwaschen werden, ja allmählich ganze Partien des Spectrums continuirlich ausfüllen. Was von den hellen Linien gilt, mufs sich auch an den dunkeln zeigen, wenn man die betreffenden Körper nicht als Emittenten, sondern als Absorbenten benutzt. Eine solche Verbreiterung und ein Verwaschenwerden von Absorptionsliniengruppen zeigt nun gerade die flüssige Untersalpetersäure. Es ist also dasselbe was bei gewissen Gasen durch Vermehrung des Druckes erreicht wird, hier dadurch hervorgebracht, dafs die Substanz, in Folge des Druckes, in den flüssigen Zustand übergegangen ist, während bei demselben Druck im Gase die Absorptionslinien noch deutlich und scharf sind.

Wenngleich es immer sehr mifslich ist, aus einer einzigen Thatsache allgemeinere Schlüsse zu ziehen, so dürfte doch nach dem Vorstehenden die Vermuthung einigermafsen nahe liegen, dafs noch bei manchen andern Körpern, die im flüssigen Zustand oder in Lösungen schwarze Banden im Absorptionsspectrum zeigen, diese Banden Linien oder Linien-

gruppen im Spectrum des Dampfs dieser Körper entsprechen und nichts anderes sind als diese verbreiterten Linien oder Liniengruppen.

Es ist mir indefs nicht gelungen, bisher andere Körper, die ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die Untersalpetersäure im Gas- und Flüssigkeitszustand, aufzufinden.

XIV. *Ueber die von bewegten Gasmassen geleistete Arbeit; respective Bemerkungen zum Aufsatze dieses Titels* [1]; *von Dr. A. Kurz.*

Ich wählte obigen Titel blofs des Gleichlautes wegen, da ich sonst glaubte, dafs derselbe eher an andere als die betroffenen Vorgänge denken läfst. Zuerst erlaube ich mir zu zwei Stellen der Abhandlung von Boltzmann Einwendungen vorzubringen; die erste im Interesse des ganzen Leserkreises gegen ein Wort in dem Satze: »Es wäre zunächst offenbar ein grober Irrthum anzunehmen«, indem meines Erachtens der Autor die Abwägung der Gröfse von Irrthümern getrost den Lesern überlassen darf und soll; und zweitens könnte ich noch, blofs in meinem Interesse, meine Worte citiren »die Theorie läugnet die Temperatur ϑ'.«

Indessen hiervon zunächst abgesehen, so kann ich die Kritik der Abhandlung von B. vielleicht kurz in den zwei Worten zusammenfassen, dafs darin eine Verwechslung von Druck und Arbeit gründet, und dafs von einer Berechnung der Temperaturverhältnisse, auf welche es doch beim Kohlrausch'schen Versuche ankommt, nirgends die Rede ist. So kommt es, dafs die Rechnung dasjenige beweist, was

1) Von Dr. L. Boltzmann, Pogg. Ann. Bd. CXL, S. 254.

sie widerlegen will; denn die Formel $\frac{1}{\varrho_t} = \frac{1}{\varrho_0}\left(1 + \frac{ct}{h}\right)$ ist das pure Mariotte'sche Gesetz $\frac{p}{p^0} = \frac{v_0}{v}$ (keine Arbeit, keine Temperaturänderung), während die von Kohlrausch benutzte Formel zu der Gleichung stimmt $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$, ($k$ das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen.)

Endlich mag noch der Gedanke erwähnt werden, der mir bei den obigen Schlufsworten meiner kurzen Notiz (Bd. 138 dies. Ann.) vorschwebte: Gewifs hat Kohlrausch Temperaturveränderungen im Recipienten beobachtet; aber der physikalische Vorgang sey ein anderer und complicirter als der theoretische und einfache, nach welchem die Temperatur ϑ' berechnet worden.

Augsburg am 24. Juli 1870.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1870. ANNALEN №. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLI.

I. *Ueber einige neue, merkwürdige Eigenschaften des diametralen Conductors der Elektromaschine, und eine darauf gegründete Doppelmaschine dieser Art; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsb. d. K. Akad. d. Wiss. Mai 1870. — Mit einigen späteren Zusätzen.)

Wenn ich hier, nach Analogie mit anderen längst in die Wissenschaft eingeführten Wortgebilden, wie Elektrometer, Elektroskop, Elektrophor usw. den Namen *Elektromaschine* zur Bezeichnung der von Hrn. Dr. Holtz erfundenen Maschine gebrauche, so geschieht es nicht aus Neuerungssucht, sondern weil ich ihn für passender halte als die bisher vorgeschlagenen. Er ist möglichst kurz, unterscheidet die neue Maschine hinreichend von der gewöhnlichen Elektrisirmaschine, und ist dabei von jeder Theorie unabhängig. Namen, welche zugleich eine Theorie aussprechen, wie vorzüglich sie auch zur Zeit ihrer Bildung erschienen seyn mögen, können doch im Laufe der Jahre unzweckmäſsig werden, weil unterdeſs die Theorie eine andere geworden ist (wie das die einst so gerühmte Nomenclatur der antiphlogistischen Chemie zur Genüge beweist), und vollends müssen sie beanstandet werden, wenn die ihnen zum Grunde gelegte Theorie schon vorweg nicht einwurfsfrei ist.

Daher habe ich mich auch nicht entschlieſsen können, den Namen *Elektrophormaschine* anzunehmen, zumal derselbe geeignet ist, die Originalität und den Werth einer Erfindung, die dem Studium der s. g. Reibungs-Elektricität einen

so bedeutenden Impuls verliehen hat und noch ferner verleihen wird, in den Augen der Urtheilslosen herabzusetzen.

Meiner reiflichen Einsicht nach hat die Elektromaschine (in ihren beiden Gestalten mit einer und mit zwei rotirenden Scheiben) nichts weiter gemein mit dem Elektrophor, als dafs sie, wie dieser, den unvermeidlichen Zerlegungsprocefs bei allen Wirkungen der freien Elektricität, die Influenz nämlich, zu ihren Zwecken benutzt, aber in so neuer und eigenthümlicher Weise, dafs sie sich dadurch weit mehr vom Elektrophor entfernt, als dieser von der Leydner Flasche.

Eine *entladene* Flasche ist ein *geladener* Elektrophor, sagt schon der alte Gehler[1]), und in der That beruht die Verschiedenheit beider Instrumente weniger auf ihrer Construction als auf ihrer Gebrauchsweise. Macht man an der Flasche (oder Franklin'schen Tafel) einen der Belege beweglich, so hat man ein Instrument, welches man ganz nach Belieben entweder als Flasche (Tafel) oder als Elektrophor benutzen kann.

Dennoch hat man von Volta ab bis auf unsere Zeit den Elektrophor immer als ein besonderes, von der Flasche verschiedenes Instrument betrachtet, und seinen Begriff auch auf den Fall beschränkt, wo das isolirende Intermedium entgegengesetzte Elektricitäten an seinen beiden Seiten besitzt.

Hat man aber dazu ein Recht gehabt, so ist man gewifs in noch höherem Grade befugt, einem Instrument, welches in so wesentlichen Punkten verschieden ist vom Elektrophor, einen Namen beizulegen, der nicht an diesen erinnert.

Darum werde ich es von jetzt ab Elektromaschine nennen, ohne damit irgendwie einen Zwang ausüben zu wollen. Wem der Name nicht gefällt, mag sich desselben enthalten. Die Zukunft wird lehren, welche der vorgeschlagenen Benennungen am Ende den Sieg davon trägt.

Nach diesen Vorbemerkungen will ich zum eigentlichen Gegenstand meiner heutigen Mittheilung übergehen.

1) Physikal. Wörterbuch (1787) Bd. 1, S. 827.

Eigenschaften des diametralen Conductors.

Der von mir zuerst angewandte schräge oder besser *diametrale* Hülfsconductor, welcher später von Hrn. Dr. Holtz durch Drehbarkeit und Gegenüberstellung quadrantaler Papierbelege an der festen Scheibe verbessert worden ist, besitzt eine ganze Reihe merkwürdiger Eigenschaften, derentwegen er einen der interessantesten Theile der Elektromaschine ausmacht.

Er wurde ursprünglich erdacht, um das Erlöschen und Umkehren des Stromes zu verhindern, welches eintritt, wenn die in Kugeln endigenden Elektroden zu weit auseinander gezogen worden und ihnen wohl gar noch Flaschen angelegt sind. Bei trockner Luft und Reinheit der Glasflächen erfüllt er diesen Zweck, einzelne Anomalien abgerechnet, meistens auch sehr gut, und dadurch hat er wesentlich dazu beigetragen, die Brauchbarkeit der Elektromaschine zu erhöhen, sobald es sich darum handelt, lange Büschel und Funken zu erzeugen, oder grofse Flaschen und Batterien zu laden.

Dagegen ist er zur Beobachtung der magnetischen Kraft des Stromes oder der Erscheinungen in stark verdünnten Gasen ganz überflüssig; denn allemal wenn die Elektroden durch einen Leiter mit einander verbunden sind, übt er durchaus keine Wirkung aus. Selbst wenn die Elektroden in freier Luft in Spitzen auslaufen, wirkt er nur äufserst schwach.

Die Wirkung des diametralen Conductors tritt also nur ein, wenn dem Uebergang der Elektricität zwischen den Elektroden ein gewisses Hindernifs in den Weg gelegt ist. Allein — was man bisher noch nicht beobachtet zu haben scheint — sie ist auch abhängig von dem *Winkel*, welchen er mit einer, die Elektrodenkämme verbindenden Horizontallinie macht. Bei meinen früheren Versuchen war ich auf den Winkel von 45° beschränkt, weil meine Maschine, welche eine von älterer Einrichtung war, keine andere Stellung für diesen Conductor erlaubte. Durch die Dreh-

barkeit, welche ihm Hr. Dr. **Holtz** gegeben hat, kann man nun den Winkel beliebig verändern, und hat dadurch Gelegenheit zu beobachten, dafs sich der Winkel, von 45° ab, nicht nur ohne Schaden bis zu 90° vergröfsern läfst, sobald nur die Papierbelege an der Rückseite der ruhenden Scheibe eben so weit reichen, sondern auch, dafs er gleichfalls ohne Nachtheil beträchtlich verkleinert werden kann.

Allein es hat diefs seine Gränze. Nähert man sich einem Winkel von 10° bis 15°, so tritt ein Punkt ein, wo, ungeachtet in dem drehbaren Conductor ein starker Strom vorhanden ist, wie man diefs im Dunklen an den Licht-Erscheinungen an seinen Kämmen sieht, dennoch der Uebergang der Elektricität zwischen den Elektroden gänzlich aufgehoben wird.

Während also der Hülfsconductor die nutzbare Wirkung der Maschine bei gröfseren Winkeln, wenn auch nicht verstärkt, doch wenigstens in ihrer Stärke erhält, so dafs man ihn ganz füglich *Conservator* nennen könnte, *schwächt* und *vernichtet* er sie bei kleinen Winkeln.

Der Werth dieses *Vernichtungswinkels* ist verschieden nach dem Abstande zwischen den Elektroden und auch nach dem Durchmesser der Kugeln, in welchen die Elektroden endigen. Je gröfser dieser Abstand ist, desto gröfser ist auch jener Winkel, ohne ihm gerade proportional zu seyn. Bei Funken von 7 bis 8 Zoll Länge kann er wohl auf 30° und darüber steigen.

Auch bleibt der Winkel bei Fortdauer des Stromes nicht constant. Anfangs genügt vielleicht schon ein Winkel von 30° um die Funken zu unterdrücken; allein bei fortgesetzter Drehung der Maschine kommen sie wieder zum Vorschein, und es bedarf zu ihrer Vernichtung einer abermaligen Reduction des Winkels, welche sich nach einiger Zeit vielleicht aufs Neue als ungenügend erweist, bis man endlich zu einem Minimalwerth gelangt, bei dem die Funken bleibend verschwinden.

Aber was besonders bemerkenswerth ist: jener Winkel ist auch bei gleicher Gröfse des gegenseitigen Abstandes

der Elektroden verschieden nach der *Lage* desselben zwischen den Elektrodenhaltern. Der nämliche Winkel, der, wenn dieser Abstand auf Seite des positiven Elektrodenhalters liegt, die Entladungsfunken der Flasche vernichtet, läfst Funken von gleicher Länge unverändert bestehen, wenn der Abstand nach Seite des negativen Elektrodenhalters hin versetzt wird. Es hängt diefs wohl zusammen mit der schon früher, als noch keine schrägen Conductoren üblich waren, von Hrn. Dr. Holtz gemachten Erfahrung, dafs man überhaupt, um gute Funken zu erhalten, nur die negative Elektrode aus der Mitte entfernen dürfe, nicht die positive.

Der Einflufs des erwähnten Winkels auf die Wirkung des diametralen Conductors zeigt sich übrigens auch in dem Fall, wo ihm *keine grofsen Papierbelege* gegenüber stehen. Hat dieser Winkel einen beträchtlichen Werth, z. B. 45°, so ist es nicht möglich, die Maschine auf eine der bekannten Weisen in Thätigkeit zu setzen, und daher war ich früher, um die Erregung zu bewerkstelligen, genöthigt, entweder den Conductor zu entfernen oder die Verbindung zwischen seinen Kämmen aufzuheben. Bei der neuen Maschine ist diefs nicht mehr nothwendig; man braucht den Winkel nur bis 10° oder 15° zu verringern und kann sie dann mit Leichtigkeit auf die gewöhnliche Art erregen, ohne die Elektroden mit einander in Berührung su setzen.

Hat man einmal die Maschine auf diese Weise in Thätigkeit gesetzt und erhält sie einige Zeit darin, damit die ruhende Scheibe, von welcher der schräge Conductor seine Wirksamkeit empfängt, recht stark elektrisch werde, so kann man diesen unter einen gröfseren Winkel (etwa 45°) einstellen, und dabei wahrnehmen, dafs er dann ohne Papierbeleg an der Rückseite der ruhenden Scheibe fast eben so stark wirkt wie mit demselben. Ich habe mit ihm in ersterem Falle Büschel und Funken von 6 Zoll Länge erhalten [1]).

1) Ebenso sind die Erscheinungen, wenn hinter den Kämmen des Conductors zwar kleine Papierbelege angebracht sind, diese aber nicht mit den Belegen hinter den Elektrodenkämmen in leitender Verbindung stehen.



Wenn die Wirkung ohne Papierbelege auch etwas schwächer ist, so hat sie doch andererseits den Vorzug, dafs dabei die Umkehrungen des Stroms, wenn überhaupt noch möglich, viel kräftiger verhütet werden als bei Anwendung von Papierbelegen.

Es scheint dieses mit der Leitungsfähigkeit der Belege zusammen zu hängen, denn wenn man dieselbe erhöht, z. B. das Papier durch Stanniol ersetzt, treten die Strom-Umkehrungen ungleich leichter ein.

So lange die Elektroden einander berühren oder durch einen Leiter, z. B. eine Flüssigkeit, eine Geissler'sche Röhre, verbunden sind, hat man zwischen ihnen einen kräftigen Strom, der dem bei Anwendung von Papierbelegen stattfindenden durchaus nicht nachsteht. Sowie man sie aber in freier Luft auseinander zieht, nimmt dieser Strom rasch ab, und bald, wenn der Abstand zwischen ihren Kugeln auf einige Zoll gebracht ist, erlischt er gänzlich, ungeachtet dann in dem schrägen Conductor selbst, wie immer, wenn der Strom zwischen den Elektroden schwach oder Null ist, ein starker Strom auftritt, der lange und helle Lichtpinsel aus dem positiven seiner Kämme auf die rotirende Scheibe absendet.

Besonders leicht tritt die Stromumkehrung ein, wenn der diametrale Conductor lothrecht steht, oder aus der Lage 45° in die lothrechte Stellung gebracht wird.

Die Wirksamkeit des diametralen Conductors ist immer mit einem in ihm vorhandenen Strom verknüpft. Ohne denselben wirkt er nicht, obgleich er mit demselben, wie schon erwähnt, auch unwirksam seyn kann. Man erkennt das Daseyn und die Richtung dieses Stromes an den Licht-

Ohne Papierbelege erhält man übrigens selbst bei rücklaufender Drehung eine zwar schwache, aber anhaltende Wirkung.

Um die volle Wirkung des Conductors zu erhalten, werden gewöhnlich die ersteren Belege durch einen schmalen, gekrümmten Papierstreifen mit den letzteren verbunden. Ich gebe indefs quadrantalen Belegen, die durchweg so breit wie die Kämme lang sind, den Vorzug, weil man dabei die Wirkung des diametralen Conductors unter jedem Winkel studiren kann.

punkten und Lichtpinseln, die an den Kämmen des Conductors auftreten.

Besser aber lassen sich die einzelnen Phasen und Schwankungen des im Conductor verhandenen Stromes studiren, wenn man, wie ich es gethan habe, die Kämme desselben durch ein isolirendes Mittelstück trennt und sie darauf durch eine geeignete Spectralröhre (eine enge, an beiden Enden zur Kugel erweiterte Röhre, die daselbst eingeschmelzte Platindrähte enthält und mit stark verdünnten Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt ist) wiederum verbindet. Die Wirkung eines so eingerichteten Hülfsconductors ist einem metallischen vollkommen gleich, aber bei weitem instructiver und augenfälliger, wenn man im Dunklen beobachtet. Hier einige Beispiele davon.

Wenn man, vor der Maschine stehend, dieselbe so erregt, dafs der linke Elektrodenkamm negative Elektricität ausströmt, und wenn zugleich der Conductor so gestellt ist, dafs seine obere Hälfte ebenfalls nach der Linken um 45° gegen den Horizont neigt, so gewahrt man, falls auch die Elektroden zusammengeschoben sind, dafs sein *oberer* Kamm gleich nach der Erregung positive Elektricität aussendet, denn in der *oberen* Kugel der Spectralröhre erscheint das bekannte blaue negative Licht. Diefs dauert aber nur eine Weile, dann erlischt es; nun kann man die Elektroden mehre Linien auseinander ziehen, ohne dafs die Röhre irgend welches Licht sehen läfst. Sowie man aber die Elektroden weiter von einander entfernt, wird die Röhre wieder leuchtend, und zwar so, dafs nun das blaue Licht in ihrer *unteren* Kugel erscheint. Der Strom in dem Conductor geht also jetzt gegen vorher in umgekehrter Richtung und diese behält er bei allen ferneren Vergröfserungen des Abstandes zwischen den Elektroden. Ueberhaupt ist, wie schon gesagt, der Strom in dem Conductor immer am stärksten, wenn er zwischen den Elektroden am schwächsten, vielleicht gar Null ist.

Waren dagegen bei Erregung der Maschine die Elektroden nicht in Berührung gebracht, so hat der Strom in

dem Conductor sogleich die letztere Richtung und es findet also keine Umkehrung desselben statt.

Einen Strom von gleicher Richtung, und zwar einen sehr intensiven, zeigt auch der Conductor, sobald einmal die Maschine erregt ist, wenn man ihn so weit nach der Rechten dreht, dafs ihm kein Papierbeleg mehr gegenüber steht. Hierbei müssen aber die Elektroden auseinander gezogen seyn; schiebt man sie zusammen, so verschwindet das Licht in der Röhre.

Andererseits, wenn man bei der letzteren Stellung des Conductors die Maschine in genannter Weise erst erregt, erhält man das *blaue* Licht wiederum in der *oberen* Kugel der Röhre, vorausgesetzt, dafs die Elektroden zusammengeschoben sind; zieht man sie auseinander, so erlischt es gänzlich und mit ihm natürlich auch der Strom.

In allen diesen Fällen war die Gegenwart grofser Papierbelege hinter den Kämmen des Conductors vorausgesetzt. Dieselben Erscheinungen zeigen sich aber auch ohne diese Belege fast noch besser ausgebildet.

[*Späterer Zusatz.* — Auch wenn der Winkel, welchen der drehbare Conductor mit der Horizontalen macht (gezählt von der Linken nach oben) über 90° vergröfsert wird, nimmt die Wirkung der Maschine ab. Und diese Abnahme tritt um so stärker hervor, je weiter die Elektroden auseinander gezogen sind. Bei einem Winkel von 145° ist der Strom vollständig vernichtet, wenn auch der Abstand zwischen den Elektroden nur ein Paar Zoll beträgt.

Bei einem Winkel von 145° stehen dem Conductor für gewöhnlich die Papierbelege nicht mehr gegenüber, weil man sie in der Regel nur bis 90° reichen läfst. Allein, wenn man auch die Belege bis 145° und darüber hinaus verlängert, so dafs sie ziemlich nahe von dem einen Ausschnitt der ruhenden Scheibe bis zum andern reichen (was übrigens nicht gerade vortheilhaft ist) findet die erwähnte Abnahme statt.

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, dafs wenn man, unter fortdauernder Rotation der erregten Maschine, den

Conductor aus seiner anfänglichen Stellung von 45° oder 60° in die von 145° versetzt, einige Zeit darin erhält, und ihn nun wieder die erstere Stellung giebt, der Strom seine *Richtung umkehrt*. Eine Wiederholung des Processes kehrt ihn abermals um, führt ihn also auf seine ursprüngliche Richtung zurück.

Diese Umkehrungen treten gleich gut ein, es mögen bei der Stellung von 145° dem Conductor Papierbelege gegenüberstehen oder nicht.]

Einfluſs des diametralen Conductors auf die Erregungsweise der Elektromaschine.

Bekanntlich ist die Elektromaschine keine primitive Elektricitätsquelle, weshalb sie denn auch insofern der Elektrisirmaschine und dem Elektrophor gar nicht an die Seite gestellt werden kann; vielmehr ist sie ein Werkzeug zur Vervielfältigung einer ihm durch Mittheilung oder Vertheilung eingeprägten kleinen Menge freier Elektricität, die ebensowohl aus der Volta'schen Batterie oder dem Inductorium, als aus der Elektrisirmaschine oder einer geriebenen Ebonitplatte herstammen kann, so daſs das Product dieser Vervielfältigung sich im Allgemeinen nicht einmal als Reibungs-Elektricität betrachten läſst, obgleich es für gewöhnlich dieser seinen Ursprung verdankt.

Gerade durch diesen ihren secundären Character erlangt aber die Elektromaschine, besonders wenn man das Verhalten des diametralen Conductors dabei in Betracht zieht, ein Interesse, welches Elektrisirmaschine und Elektrophor nicht gewähren.

Während nämlich die Elektrisirmaschine nur durch Reibung, und der Elektrophor nur durch Reibung oder Mittheilung zur Wirksamkeit gelangt, ohne dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung zu zeigen[1]), kann, wie ich schon

1) Die leichteste Art, einen Elektrophor zu erregen, besteht darin, daſs man den Kuchen desselben einige Mal zwischen den Elektroden der Elektromaschine hin- und herführt. Man erhält dadurch nach Belieben, je nachdem wie man ihn in die Form eingelegt oder zugleich mit der-

früher dargethan habe (Monatsb. d. Akad. 1867; auch Ann. Bd. 139, S. 165) die rechtläufig gedrehte Elektromaschine erster Art auf dreierlei Weisen in Thätigkeit gesetzt werden.

Erstens von der Rückseite her, nach dem gewöhnlichen Verfahren, indem man einem der Belege durch Vertheilung oder Mittheilung Elektricität zuführt [1]).

Zweitens von der Vorderseite her, indem man aus einer anderen Elektricitätsquelle, einer geladenen Flasche oder einer zweiten Maschine, Elektricität durch die Metallkämme der Elektroden auf die rotirende Scheibe ausströmen läfst.

Und drittens auf intermediäre Weise mittelst der ruhenden Scheibe, nachdem man dieselbe durch vorherigen Gebrauch der Maschine in ihrer oberen und unteren Hälfte entgegengesetzt elektrisch gemacht und die Belege ableitend berührt hat.

Auf diese dritte Erregungsweise scheint der Hülfsconductor ganz ohne Einflufs zu seyn. Und auf die erste wirkt er nur insofern, als er, wenn ihm keine Papierbelege ge-

selben elektrisirt hat, einen negativen oder einen positiven Elektrophor, der bei der ersten Schliefsung Funken von überraschender Kräftigkeit giebt. Es dürfen aber bei diesem Procefs die Elektroden nur in Spitzen auslaufen, nicht in Kugeln, weil sonst der Kuchen, wenn er etwas dünn ist, leicht von den Funken der Maschine durchbohrt wird.

1) Es ist ganz einerlei, ob dem einen Beleg z. B. positive Elektricität durch Berührung mitgetheilt wird, oder dieselbe in distans vertheilend auf ihn wirkt. In beiden Fällen sendet der gegenüberstehende Elektrodenkamm negative Elektricität aus.

Bemerkenswerth ist auch, dafs während es, um die Maschine auf solche Weise in Thätigkeit zu setzen, nur einer geringen Elektricitätsmenge bedarf, die dann durch das Spiel der Maschine selbst bis zu einem gewissen Punkt vermehrt wird, eine weitere Vermehrung derselben durch künstliche Mittel durchaus nichts zur Verstärkung der Wirksamkeit der Maschine beträgt.

Leitet man z. B., während die Maschine in Thätigkeit ist, positive Elektricität auf ihren positiven Beleg, und negative auf ihren negativen, aus einer zweiten Maschine, so wird der Strom der ersteren dadurch nicht im Mindesten verstärkt.

Dagegen wird dieser Strom augenblicklich vernichtet und auch wohl umgekehrt, sowie man die zweite Maschine im entgegengesezten Sinne auf die Belege der ersten wirken läfst.

genüber stehen, sie gar nicht zu Stande kommen läfst, sobald er nicht einen kleinen Winkel mit der Verbindungslinie der Elektrodenkämme macht, wie schon vorhin gesagt.

Desto entschiedener und merkwürdiger aber ist sein Einflufs auf die zweite Erregungsweise. Ich habe darüber schon im Monatsbericht vom Januar des verflossenen Jahrs[1]) eine vorläufige Notiz gegeben, und will nun hier die Sache ausführlicher behandeln. Diese Erregungsweise kann sowohl durch geladene Flaschen als durch den Strom einer zweiten Elektromaschine bewerkstelligt werden. Jede dieser Methoden hat ihr Eigenthümliches.

Erregung der Maschine durch geladene Flaschen.

Erster Fall: Maschine ohne Hülfsconductor. — Legt man zwei entgegengesetzt geladene Flaschen, deren äufsere Belege in metallische Verbindung gesetzt sind, mit ihren Knöpfen an die, zur Verhütung einer Entladung zwischen ihnen, hinreichend auseinander gezogenen Elektroden, und bringt darauf die Maschine *rechtläufig*, d. h. den Zähnen ihrer Papierbelege entgegen, in Rotation, so erfolgt eine *stille Entladung* der Flaschen gegen die rotirende Scheibe. Dabei geht von der positiven Flasche (d. h. von ihrem inneren positiven Belege) positive Elektricität, und von der negativen negative Elektricität auf die Scheibe über, wie man diefs im Dunklen aus den Licht-Erscheinungen an den Elektrodenkämmen deutlich ersieht.

Durch diese Entladung gelangt die Maschine zur Thätigkeit, in solcher Weise, dafs sie, nachdem die Flaschen erschöpft sind, den eingeleiteten Procefs in gleicher Richtung fortsetzt. Da nun, wenn der eine Kamm fortdauernd positive, und der andere fortdauernd negative Elektricität aussendet, die Knöpfe der Elektroden nothwendigerweise eben so fortdauernd die entgegengesetzten Elektricitäten an die Flaschen abgeben müssen, so werden diese wiederum geladen, und zwar in *umgekehrtem* Sinn, wie sie es vorher waren.

1) Annal. Bd. 136, S. 174.

Allein die so umgekehrt geladenen Flaschen wirken auf die Maschine zurück, erregen sie im *entgegengesetzten* Sinn, um sie nach kurzer Zeit wiederum im *ursprünglichen* Sinn zu beleben, und so fort, eine ununterbrochene Reihe von Strom-Umkehrungen bewirkend. Um die Maschine in einem bestimmten Sinn erregt zu haben, mufs man demnach die Elektroden zur rechten Zeit schliefsen und die Flaschen entfernen.

Zweiter Fall: Maschine zwar mit Hülfsconductor armirt, aber ohne Papierbelege dahinter. — In diesem Falle findet bei der eben beschriebenen Operation wohl eine stille Entladung der Flaschen gegen die Scheibe statt, aber keine umgekehrte Ladung derselben, da die Maschine nicht zur selbstständigen Thätigkeit gelangt. Die Licht-Erscheinungen an den Kämmen der Elektroden und des Conductors während der Entladung sind nur schwach, und zeigen, dafs während derselben, bei schräger Stellung des Conductors, die benachbarten Kämme entgegengesetzt elektrisch sind, also, im Kreise herumgezählt, auf zwei positive Kämme zwei negative folgen.

Dritter Fall: Maschine mit Hülfsconductor und Papierbelegen dahinter. — Dieser Fall bietet eine *ganz anomale* Erscheinung dar. Die *positiv* geladene Flasche sendet nämlich bei *rechtläufiger* Drehung der Maschine nicht positive, sondern *negative* Elektricität gegen die rotirende Scheibe, und die *negativ* geladene ebenso *positive* [1]). Eine stille Entladung der Flaschen findet nicht statt, im Gegentheil eine *stärkere Ladung* derselben im ursprünglichen Sinn, während die Maschine, verglichen mit dem ersten Fall, wo kein Conductor vorhanden war, im umgekehrten Sinn zur selbstständigen Thätigkeit gelangt.

Die geladenen Flaschen verlieren also nichts von der in ihnen angehäuften Elektricität, nehmen vielmehr noch neue

1) Dreht man die Maschine *rückläufig*, so verhält es sich umgekehrt. Die positiv geladene Flasche oder vielmehr ihr positiver Knopf z. B. sendet positive Elektricität auf die Scheibe.

derselben Art aus der rotirenden Scheibe auf, ungeachtet diese erst durch sie elektrisch gemacht wird.

Die Ladung der Flaschen, um diese Wirkung hervorzubringen, braucht gar keine starke zu seyn. Zwei Flaschen, jede von 73 Quadratzoll äufserer Belegung, die an einer anderen Elektromaschine durch eine einzige Kurbeldrehung geladen worden waren, so schwach, dafs sie sich zwischen Kugeln von 10 Lin. erst entluden, wenn diese bis zu 3 Lin. zusammengeschoben wurden, reichten hin, die anomale Erregung hervorzurufen, welche ihnen nun eine viel höhere Ladung ertheilte, eine Ladung von 4 Zoll Schlagweite und darüber.

Diese merkwürdige Erzeugung oder Einsaugung von Elektricität durch partiell geladene Flaschen ist nicht blofs der eben genannten Combination eigen, sondern zeigt sich auch in zwei andern, sehr verschiedenen Fällen, von denen ich weiterhin sprechen werde.

Das verschiedene Verhalten *geladener* Flaschen gegen die noch *unerregte* Maschine, je nachdem diese mit einem diametralen Conductor versehen ist oder nicht, giebt übrigens eine einfache Erklärung der Thatsache, dafs wenn man Flaschen von einiger Gröfse an der bereits *thätigen* Maschine zu laden versucht und diese mit keinem Conductor versehen ist, der Strom derselben sich umkehrt, dafs diefs aber nicht geschieht, sobald ein Conductor zugegen ist. Im ersten Fall wirkt nämlich die Flasche der Maschine entgegen, im zweiten Fall aber nicht.

[*Späterer Zusatz.* — Eine andere Form, diese anomale Erscheinung hervorzubringen, ist folgende. Ich stelle auf die weiterhin (S. 200) beschriebenen Teller einer Maschine zwei ungeladene Flaschen, und verbinde deren Knöpfe mit den Elektroden einer zweiten Maschine, die mit diametralem Conductor versehen seyn mufs. Setze ich nun die letztere Maschine in Thätigkeit, so treibt sie natürlich von den äufseren Belegen der Flaschen dieselben Elektricitäten aus, welche sie den inneren zuführt. Diesem gemäfs sollte man erwarten, dafs dieselben Elektricitäten auf die erster

Maschine übergingen, so bald man auch sie in Rotation versetzt. Das ist aber nur der Fall, wenn diese Maschine keinen diametralen Conductor hat; ist sie mit einem solchen versehen, so gehen auf die Maschine die entgegengesetzten Elektricitäten von denen über, die aus den äufseren Belegen entweichen. Diejenige Flasche z. B., die *positive* Elektricität ausgiebt, sendet *negative* auf die Maschine, d. h. saugt *positive* ein, wird also gar nicht geladen.]

Erregung der Elektromaschine durch den Strom einer andern.

Erster Fall: Beide Maschinen ohne diametralen Conductor. — Wird der Strom der einen Maschine auf die rechtläufig rotirende Scheibe der anderen, noch nicht erregten geleitet, so kommt auch diese in Thätigkeit und zwar in gleichem Sinne mit der ersteren, so dafs jeder der Verbindungsdrähte an seinen Enden oder Metallkämmen entgegengesetzte Elektricitäten aussendet.

Werden die beiden Maschinen erst einzeln erregt und dann gleichsinnig verbunden, so ist auch nach der Verbindung der Strom in beiden ein gleichsinniger. Werden sie aber, nach der Erregung, widersinnig verbunden, so erlischt der Strom in beiden.

Zweiter Fall: Die eine Maschine ohne Conductor, die andere mit demselben. — Wird die Maschine *A*, die keinen Hülfsconductor hat, erst erregt, und alsdann ihr Strom auf die noch unerregte Maschine *B*, die mit Conductor versehen ist, geleitet, so kommt auch diese in Thätigkeit, momentan in widersinniger Richtung mit dem Strom von *A*; allein sie übt auf diesen eine *Reaction* aus, kehrt ihn nämlich um, so dafs dann doch die Ströme bei der Maschine in gleicher Richtung gehen, aber entgegen der, welcher man den Strom von *A* ursprünglich eingeprägt hatte.

Hat man die mit Conductor versehene Maschine *B* zuerst erregt und ihren Strom auf die unerregte *A* geleitet, so findet eine solche Reaction oder Umkehrung nicht statt. Der

Strom von *A* ist gleichsinnig mit dem von *B*, der auch nach der Verbindung seine ursprüngliche Richtung bewahrt.

Dritter Fall: Die eine Maschine ohne Conductor, die andere mit Conductor, aber ohne Papierbelege dahinter. — Der Strom der ersten Maschine *A* bringt die andere *B* nicht zur selbstständigen Thätigkeit; während der Einströmung bemerkt man zwar Licht-Erscheinungen an den Kämmen von *B*, aber sie sind schwach, werden immer schwächer und verschwinden endlich mit dem gleichzeitigen Erlöschen des Stromes in *A*.

Vierter Fall: Beide Maschinen mit Conductoren, aber nur die eine mit Papierbelegen dahinter. — Die Maschine *A* mit Belegen erregt ganz deutlich in der Maschine *B* ohne Belege einen gleichsinnigen Strom; aber dieser Strom besteht nur während der Einströmung und so lange man *B* in Rotation erhält. Dabei findet in *A* kein Erlöschen des Stromes statt. Der ganze Vorgang hat Aehnlichkeit mit dem im zweiten Fall der Erregung durch Flaschen.

Fünfter Pall: Beide Maschinen mit Conductoren und Papierbelegen dahinter. — Dieser Fall ist wiederum ganz *anomal*. Leitet man nämlich den Strom der einen Maschine auf die zwar in Rotation versetzte, aber noch unerregte zweite Maschine, so kommt diese in *widersinniger* Richtung zur selbstständigen Thätigkeit, also so, dafs ihr Strom dem der ersten Maschine entgegengesetzt ist. In Folge defs hat man die merkwürdige, im Dunklen schon durch den blofsen Anblick erkennbare Erscheinung, dafs die Verbindungsdrähte aus den Kämmen an ihren Enden *einerlei* Elektricität aussenden und aus ihrer Mitte die *entgegengesetzte*. Der eine Draht strahlt solchergestalt an beiden Enden positive und in der Mitte negative Elektricität aus; der andere an den Enden negative und in der Mitte positive.

Dasselbe geschieht, wenn man zwei mit diametralen Conductoren versehene Maschinen erst einzeln erregt und dann *widersinnig* verbindet. Die Ströme derselben löschen einander nicht aus, wie im Falle der Abwesenheit dieser Con-

ductoren, sondern verharren unverändert in ihrer Widersinnigkeit.

Verbindet man andrerseits dieselben vorher erregten Maschinen *gleichsinnig* mit einander, so kehrt der Strom der einen den der andern um, und die Maschinen wirken also dann doch wie vorhin einander *entgegen*. Welche der beiden Maschinen dabei das Uebergewicht erlangt, hängt theils von der Kräftigkeit derselben ab, theils aber, und, wie es scheint, hauptsächlich davon, welche von ihnen, nach der Verbindung mit der andern, zuerst in Bewegung gesetzt ward. Die zuerst bewegte Maschine überwältigt die andere.

In allen diesen drei Fällen ist kein Strom in den Verbindungsdrähten vorhanden. Denn wenn man sie an einer Stelle unterbricht und daselbst eine Geissler'sche Röhre einschaltet, bleibt dieselbe dunkel, sobald nur beide Maschinen gleich stark wirken.

Von dieser merkwürdigen Anordnung der Elektricität auf den Verbindungsdrähten kann man eine Nutzanwendung machen, darin bestehend, dafs man zwischen beiden Drähten eine Brücke schlägt. Man erhält dann in dieser Brücke einen Strom, welcher gleich ist der Summe der Ströme beider Maschinen.

Schon in der kurzen Notiz im Januarheft der vorjährigen Monatsberichte [1]), aus der ich die eben angeführten Worte entlehne, sagte ich, dafs sich, gestützt auf diese Thatsache, eine Maschine von doppelter Kraft einer einfachen construiren lasse, unterliefs es aber damals die Idee zur Ausführung zu bringen. Seit einigen Monaten bin ich jedoch im Besitz einer solchen Doppelmaschine, vortrefflich ausgeführt von dem Mechanikus Borchardt, die allen meinen von ihr gehegten Erwartungen nicht nur erfüllt, sondern sogar übertroffen hat. Bevor ich indefs zur Beschreibung derselben übergehe, will ich hier einige andere Beobachtungen mittheilen, die mit den bereits auseinander gesetzten in enger Beziehung stehen.

1) Siehe auch Annal. Bd. 136, S. 174.

Neue Erregungsweise der Elektromaschine.

Bei allen bisherigen Erregungsweisen mufste man die Maschine erster Art, damit sie zur Thätigkeit gelange, *rechtläufig*, d. h. den Zähnen der Belege entgegen, rotiren lassen. Es ist diefs aber keine absolute Nothwendigkeit. Sie kann auch durch *rückläufige* Rotation in Thätigkeit versetzt werden.

Einen ersten Fall der Art habe ich bei Gelegenheit meiner Untersuchung über das Holtz'sche Rotationsphänomen beobachtet, damals aber unerwähnt gelassen.

Leitet man nämlich den Strom einer Maschine *A*, die mit Conductor und Papierbelegen dahinter versehen ist, auf eine zweite Maschine *B*, welche keinen Conductor hat, so kommt diese, wenn sie hinreichend beweglich ist, nach einem kleinen Anstofs, in Rotation, und zwar nach der einen Richtung ziemlich eben so gut als nach der anderen.

Das Nämliche ist der Fall, wenn die Maschine *B* zwar einen Conductor hat, derselbe aber so gestellt ist, dafs ihm die grofsen Papierbelege nicht gegenüberstehen. Bringt man ihn jedoch in die Stellung *vor* diesen, so vermag die Maschine merkwürdigerweise nur in *einer* Richtung zu rotiren, nämlich in der *rückläufigen*.

Unterhält man nun diese *rückläufige* Rotation eine Zeitlang, trennt dann die Maschine *B* von der andern *A*, und setzt sie mittelst der durch die Hand gedrehten Kurbel in *rechtläufige* Rotation, so giebt sie einen starken Strom, welcher dem von *A*, der anfangs auf sie einströmte, in Richtung entgegengesetzt ist.

Ein zweiter Fall ist dieser. Man leitet den Strom der Maschine *A*, die mit Conductor und Papierbelegen versehen ist, auf die Maschine *B*, aber nicht wie immer bisher durch ihre Elektrodenkämme, sondern durch die Kämme ihres Conductors, die zu diesem Zweck von einander isolirt seyn müssen, jedoch nicht nothwendig Papierbelegen gegenüber zu stehen brauchen. Dreht man nun die Maschine *B*, gleichviel ob *rechtläufig* oder *rückläufig*, so ge-

wahrt man an den Licht-Erscheinungen, die im Dunklen an den Kämmen sichtbar sind, dafs während der Einströmung in *B* ein Strom erregt wird, der dem von *A* in Richtung entgegengesetzt ist, der aber, sowie man *B* von *A* abtrennt und fortgesetzt rechtläufig dreht, seine Richtung umkehrt, folglich gleiche Richtung mit dem erregenden Strom von *A* bekommt.

Ich halte dafür, dafs diese beiden Fälle, obwohl in der Form von den bisher bekannten Erregungsweisen verschieden, dennoch im Wesen zusammenfallen mit derjenigen, welche ich vorhin die *intermediäre* genannt habe, dafs sie nämlich aus einer entgegengesetzten Elektrisirung der beiden Hälften der ruhenden Scheibe hervorgehen.

Die *rückläufige* Rotation, von der eben die Rede war, läfst sich auch mittelst *geladener* Flaschen hervorbringen, die man der noch *unerregten* Maschine anlegt.

Interessanter macht sich aber der Versuch, wenn man an die *bereits erregte* Maschine ein Paar etwas *grofser, ungeladener* Flaschen ansetzt (ich nehme sie von 73 oder von 152 Quadratzoll äufserer Belegung eine jede) und die Elektroden 3 bis 5 Zoll auseinander zieht, um ihnen eine recht starke Ladung ertheilen zu können, und nun *rechtläufig* dreht. Schon hiebei spürt man fühlbar, dafs sich die Maschine um so schwerer drehen läfst, je mehr man dem möglichen Maximum der Ladung nahe kommt. Hat man dieses Maximum ungefähr erreicht und läfst nun die Kurbel los, so beginnt die Maschine durch die Reaction der Flaschen aus freien Stücken *rückläufig* zu rotiren, und zwar trotz des Schnurlaufs (wenn er nur nicht zu stark gespannt ist) ziemlich rasch und wohl so lange, dafs die Scheibe 25 bis 30 Umgänge macht. Entfernt man die Schnur, so rotirt sie natürlich viel schneller und länger. Auch zu dieser Rotation, bei welcher die Flaschen still entladen werden, und jede derselben diejenige Elektricität auf die Scheibe aussendet, mit welcher sie geladen war, ist nothwendig, dafs die Maschine mit einem vor den Papierbelegen stehenden diametralen Conductor versehen sey; sonst erfolgt sie nicht.

Dafs diese interessante Form des Holtz'schen Rotationsphänomens bisher noch nicht beobachtet worden ist, ungeachtet man seit fünf Jahren so oft Flaschen an der Maschine geladen hat; hat seinen Grund wohl darin, dafs die Maschine einerseits nicht beweglich genug war und andrerseits auch keine Einrichtung besafs, um *gröfsere Flaschen* mit ihr zu verbinden, was nur mittelst der weiterhin (S. 200) beschriebenen Teller auf den Elektrodenhaltern leicht und bequem zu bewerkstelligen ist.

Erregung der Elektromaschine erster Art bei Vertauschung der Elektroden gegen den diamentralen Conductor.

Im Aprilheft der Monatsberichte von vorigem Jahre habe ich eine Gebrauchsweise der Elektromaschine erster Art beschrieben, die auf eine Vertauschung der Elektroden gegen den diametralen Conductor hinausläuft [1]). Es wird nämlich die ruhende Scheibe, welche mit zwei gezahnten Belegen von geringer Breite versehen seyn mufs, so gestellt, dafs der eine dieser Belege senkrecht unter dem andern liegt. Bringt man nun vor ihnen den diametralen Hülfsconductor ebenfalls in lothrechter Stellung an, so kann man die Maschine (sobald nur die Elektroden hinreichend auseinander gezogen sind) auf die gewöhnliche Weise von der Rückseite her erregen, und bekommt dann in dem Conductor den Hauptstrom, wie ich ihn nannte, und in den Elektroden der horizontalen Kämme, denen keine gezahnten Belege gegenüberstehen, den Nebenstrom, der allein nutzbar ist.

Ich zeigte dann, dafs dieser Nebenstrom die Differenz zweier entgegengesetzten Ströme ist, deren einer von der vorderen rotirenden Scheibe und der andere von der hinteren ruhenden ausgeht, und dafs man den letzteren schwächen oder vernichten müsse, wenn man eine anhaltende Wirkung zu erhalten wünscht. Diefs gelang mir, indem ich die ruhende Scheibe hinter den Elektrodenkämmen mit

1) Siehe auch Annalen Bd. 139, S. 167.

grofsen Ausschnitten versah, denen keine Belege angefügt waren.

Als ich jetzt die letztere Combination auf ihre Erregung näher untersuchte, fand ich, dafs, wiewohl man sie durch Elektrisirung der Belege von der Rückseite her ganz leicht in Thätigkeit setzen kann, dieses durch Einströmung von Elektricität auf die vordere rotirende Scheibe mittelst der Elektrodenkämme nicht zu bewerkstelligen sey. Ich mochte die Elektroden mit geladenen Flaschen oder mit einer anderen Maschine verbinden: die genannte Combination kam nicht zur Wirksamkeit.

Ich vertauschte nun die Scheibe mit vier Ausschnitten gegen die mit zwei und daran sitzenden Belegen, und siehe da: jetzt war eine Erregung von der Vorderseite her durch die Elektroden möglich.

Legte ich geladene Flaschen an, so wurden sie nicht still entladen, sondern *stärker geladen*; sie boten also denselben anomalen Fall dar, der vorhin S. 172 besprochen wurde, ungeachtet es hier der Hülfsconductor selber war, in welchem der Vorgang stattfand.

Aehnlich verhielt es sich, als der Strom einer anderen Maschine durch die Kämme der als Hülfsconductoren fungirenden Elektroden auf die rotirende Scheibe geleitet wurde. Die Verbindungsdrähte strömten einerlei Elektricität aus ihren Enden aus, und die erregte Maschine, abgetrennt von der erregenden, gab einen Strom, der in Richtung dem der letzteren entgegengesetzt war.

Verhalten des lateralen Conductors.

Es ist nicht allein der diametrale Conductor, welcher die Fähigkeit besitzt, den Strömen zweier vereinten Maschinen eine widersinnige Richtung zu geben und zu erhalten: auch der *laterale* oder *überzählige* Conductor, den Hr. Dr. Holtz in der ersten Zeit zur Verhütung der Strom-Umkehrungen anwandte, ist mit dieser Eigenschaft begabt, jedoch in geringerem Grade.

Der laterale Conductor besteht bekanntlich aus einem

Metallkamm, der vertical entweder oben oder unten vor der Scheibe in quadrantalem Abstand von den Elektrodenkämmen angebracht und mit einem der letzteren durch einen Bügel metallisch verknüpft ist. Zur Erhöhung seiner Wirksamkeit wird an die ruhende Scheibe ein quadrantaler Papierbeleg angelegt, der sich gegenüber von dem unverbundenen Elektrodenkamm bis gegenüber zu dem Conductorkamm erstreckt. Statt *eines* solchen lateralen Conductors können auch deren *zwei* angewandt werden, einer oben und einer unten.

Um nicht zu weitläufig zu werden, will ich nicht alle hier möglichen Fälle in Betracht ziehen, sondern nur einige der interessanteren.

Erster Fall: Erregende Maschine A mit diametralem Conductor und Belegen dahinter. Die andere Maschine B mit verticalem Kamm oben, Bügel rechts, Beleg links.

Der Strom der Maschine *A* erregt schon während der Verbindung derselben mit *B* in dieser einen ihm *entgegengesetzten* Strom, der sich auch nach der Trennung beider Maschinen erhält. Der vertikale Hülfskamm strömt dabei *positive* Elektricität in langen Pinseln aus, wenn der mit ihm verbundene links liegende Elektrodenkamm die negativen Lichtpunkte zeigt. Am rechtsliegenden positiven Elektrodenkamm erscheinen während der Einströmung nur schwache Pinsel, nachher stärkere.

Zweiter Fall: Maschine A wie vorhin armirt. Maschine B mit verticalem Kamm unten, Bügel links, Beleg rechts.

Dieser Fall ist identisch mit dem ersten, da das ganze System von Conductor, Bügel und Beleg in der Maschine *B* nur um 180° gedreht ist. Man erhält also auch in diesem Fall in *B* einen *widersinnigen* Strom mit dem in *A*.

Dritter Fall: Maschine A wie vorhin armirt. Maschine B mit vertikalem Kamm oben und unten, Bügel oben rechts, unten links, Beleg oben links, unten rechts.

In diesem Fall erregt der Strom *A* nur einen äufserst schwachen Strom in *B*, der vielleicht blofs einer Unregelmäfsigkeit in dieser Maschine seine Entstehung verdankt.

Vierter Fall: A wie vorhin armirt; B mit vertikalem Kamm oben oder unten; Beleg und Bügel auf einerlei Seite.

In diesem Fall giebt *B* einen *gleichsinnigen* Strom mit dem von *A*, wie wenn der laterale Conductor nicht da wäre.

Ist die Maschine *A* nicht mit diametralem Conductor und Belegen armirt, so hat man im ersten Fall wiederum das interessante Schauspiel der Reaction, von welcher schon S. 174 die Rede war. Der Strom von *A* erregt in *B* einen entgegengesetzt gerichteten und wird darauf von diesem umgekehrt, so dafs nun beide Ströme in gleicher Richtung gehen.

Geladene Flaschen verhalten sich gegen die mit dem lateralen Conductor armirte Maschine genau so wie gegen die mit dem diametralen Conductor versehene.

Im ersten und zweiten der eben erwähnten Fälle zeigen sie die anomale Erscheinung, dafs sie die entgegengesetzte Elektricität von der, mit welcher sie geladen wurden, auf die Maschine ausströmen, und im vierten Falle die gleiche.

Verhalten der Elektromaschine zweiter Art.

Die Elektromaschine zweiter Art, d. h. die mit zwei widersinnig rotirenden Scheiben, ist neuerdings von Hrn. Dr. Holtz wesentlich gegen die frühere verändert worden. Nicht allein, dafs die Scheiben vertical gestellt sind, während sie früher horizontal lagen, ist auch die Maschine mit zwei beweglichen diametralen Conductoren versehen. Der eine befindet sich auf Seite der Elektroden, der andere auf der Rückseite der Scheiben, wogegen die frühere Maschine vier oder fünf feststehende Metallkämme besafs [1]).

Nur der erste dieser drehbaren Conductoren ist gewissermafsen als überflüssig zu betrachten, da die Maschine auch ohne ihn zur Wirksamkeit gelangt und er nur den Zweck hat, die Strom-Umkehrung zu verhüten, welchen Zweck er übrigens nur bedingungsweise erfüllt. Der zweite Conductor dagegen, der an der Rückseite der Scheiben, der

1) Siehe Annal. Bd. 136, S. 171.

für gewöhnlich lothrecht gestellt wird, ist unumgänglich nothwendig: ohne ihn ist keine Wirkung der Maschine möglich.

Von diesem letzteren werde ich hier absehen, da es nicht in meinem Plane liegt, gegenwärtig in eine vollständige Untersuchung über die Elektromaschine zweiter Art einzugehen. Ich werde nur den vorderen Conductor in Betracht ziehen, um sein Verhalten mit dem des entsprechenden Conductors an der Maschine erster Art zu vergleichen.

Zuvörderst muſs ich bemerken, daſs zwischen diesen beiden Conductoren ein wesentlicher Unterschied besteht. Bei der Maschine erster Art kann der drehbare Conductor so ziemlich eine jede Lage haben, und man erhält doch immer zwischen den Elektroden, wenn sie nur nicht zu weit von einander stehen, eine mehr oder weniger kräftige Wirkung. Bei der Maschine zweiter Art dagegen muſs der vordere Conductor eine durch die Rotation bedingte Lage haben, wenn man überhaupt eine nutzbare Wirkung erlangen will.

Wenn die vordere Scheibe in rechtläufige d. h. schraubenrechte Rotation versetzt ist, muſs der Conductor vor ihrem ersten und dritten Quadranten stehen; steht er vor dem zweiten und vierten Quadranten, so erhält man zwischen den Elektroden, auch wenn sie einander noch so sehr genähert sind, gar keine Wirkung, nicht weil die Maschine alsdann keine Elektricität entwickelte, sondern weil dieselbe ihren Weg lediglich durch die beiden Conductoren nimmt. Um in diesem Fall einen Strom zwischen den Elektroden zu erhalten, muſs man die vordere Scheibe in *rückläufige* Rotation versetzen.

In der Erregungsweise durch Elektricität, die man mittelst der Elektrodenkämme auf die vordere rotirende Scheibe einströmen läſst, findet gar kein Unterschied zwischen den Maschinen zweiter und erster Art statt, die Elektricität mag nun von geladenen Flaschen oder von einer andern Maschine geliefert werden.

Die Flaschen senden entweder dieselben Elektricitäten, mit denen sie geladen sind, oder die entgegengesetzten auf

die rotirende Scheibe, je nachdem die Maschine ohne oder mit vorderem Conductor versehen ist, ganz wie in den analogen Fällen der Erregung der Maschine erster Art (S. 171 und 172).

Ebenso verhält sich die Maschine zweiter Art gegen den Strom einer Maschine erster Art, die mit Conductor und Papierbelegen versehen ist. Ohne Conductor kommt sie in gleichsinniger, mit demselben in widersinniger Richtung gegen letzteren zur Thätigkeit.

Soll indefs bei der Maschine zweiter Art der Conductor eine nutzbare Wirkung ausüben, so mufs er, wenigstens wenn man *rechtläufig* dreht, vor dem ersten und dritten Quadranten stehen. Ist das nicht der Fall, steht er vor dem zweiten und vierten Quadranten, so erhält man zwischen den Elektroden der Maschine keinen Strom, man mag die eine oder die andere Elektricitätsquelle auf sie einströmen lassen.

Die Maschine kommt freilich auch in diesem Falle zur vollen Thätigkeit, aber dieselbe ist keine nutzbare, da sie beschränkt ist auf die beiden Conductoren, den vorderen und den hintern, die aus ihren unteren Kämmen lange positive Lichtpinsel aussenden, wenn der rechten Elektrode negative und der linken positive Elektricität zugeführt wird. Diese Thätigkeit besteht sowohl während der Einströmung als nach derselben. Dreht man, nach Abtrennung von der erregenden Maschine, den Conductor in den ersten und dritten Quadranten zurück, und läfst darauf die vordere Scheibe rechtläufig rotiren, so bekommt man zwischen den Elektroden einen Strom, der dem von jener Maschine gleichgerichtet ist.

Stellt man denselben Versuch mit geladenen Flaschen an, indem man die positive an die linke Elektrode und die negative an die rechte anlegt, während der Conductor vor dem zweiten und vierten Quadranten steht, so bekommt man ganz dieselbe Erscheinung, d. h. nur Lichtphänomene an den beiden Conductoren, deren untere Kämme positive Lichtpinsel aussenden, aber keinen Strom zwischen den

Elektroden. Entfernt man dann die Flaschen, die hierbei still entladen werden, stellt den Conductor vor den ersten und dritten Quadranten, so erhält man, immer rechtläufige Rotation bei der vorderen Scheibe vorausgesetzt, zwischen den Elektroden einen Strom von eben der Richtung, wie ihn die Flaschen bei Abwesenheit des vorderen Conductors erregt haben würden.

Beschreibung der neuen Doppelmaschine.

Die Construction dieser Doppelmaschine wurde, wie schon gesagt, durch die Thatsache an die Hand gegeben, dafs zwei einfache Maschinen, sobald sie mit diametralen Conductoren und Papierbelegen armirt sind, bei ihrer Verbindung Ströme von entgegengesetzter Richtung liefern, die, wenn man zwischen den Verbindungsdrähten eine Brücke schlägt, dieselbe in gleicher Richtung durchlaufen, folglich sich daselbst addiren.

Zu dem Ende sind, wie die Abbildung auf Fig. 1, Taf. III zeigt, auf einem Fufsbrett zwei einfache Maschinen erster Art von der neuen Errichtung mit einseitiger Axe [1]) parallel neben einander aufgestellt, solchergestalt, dafs die rotirenden Scheiben, die 15⅓ par. Zoll im Durchmesser halten, nach innen liegen [2]). In der Mitte des Abstandes zwischen beiden Maschinen, der sehr nahe 10 par. Zoll beträgt, erheben sich zwei starke Ebonitsäulen, welche die Elektroden tragen. Jede dieser Elektroden besteht zunächst aus einem horizontalen Arme, der die elektrische Verbindung beider Maschinen herstellt, und gegen die rotirenden Scheiben derselben an beiden Enden in Metallkämmen ausläuft. Von der Mitte dieser Arme gehen messingene Träger senkrecht in die Höhe, oben in Kugeln endigend, deren horizontale Durchbohrungen die verschiebbaren Theile der Elektroden aufnehmen.

1) Siehe Annal. Bd. 136, S. 171.

2) Aus dem vorhin S. 180 und S. 182 Mitgetheilten wird einleuchtend seyn, dafs die neue Doppelmaschine auch aus Maschinen erster Art, wenn sie mit lateralem Conductor versehen sind, sowie aus Maschinen zweiter Art zusammengesetzt werden könnte. Es würde diefs Beides aber keinen Vortheil gewähren.

Alle diese metallenen Theile sind hohl und von beträchtlichem Durchmesser (8 bis 9 Lin.), wodurch ein wesentlicher Fehler in der bisherigen Construction der Elektromaschine, die Ausstrahlung von Elektricität aus den dünnen Stangen nämlich, vermieden wird. Zu gleichem Zweck sind die verschiebbaren Elektroden an ihren äufsern Enden nicht mit Ebonit-Handgriffen versehen, sondern mit Metallkugeln von gut $2\frac{1}{2}$ par. Zoll Durchmesser. Durch diese Einrichtung ist die schädliche Ausstrahlung vermieden; sie macht aber einen Ebonit-Schlüssel nöthig, um die Elektroden während des Stromes verschieben zu können, was übrigens nur selten nothwendig seyn dürfte.

Wegen der beträchtlichen Dicke der Elektroden können auf ihre einander zugewandten Enden nicht unmittelbar Kugeln aufgesteckt werden. Die Röhren, aus denen die Elektroden gebildet sind, haben daher vorn auf einer Strecke von etwa anderthalb Zoll eine metallische Füllung, in deren Durchbohrung aufgeschlitzte Stifte eingeschoben sind. Auf die herausragenden Enden dieser Stifte werden nun die Kugeln aufgesteckt, zwischen denen man Funken überschlagen lassen will.

Jede der Maschinen hat einen besondern Schnurlauf, aber beide Schnurläufe werden durch eine gemeinsame Kurbel, deren Axe zwei gleich grofse Rollen trägt, in Bewegung gesetzt. Die Schnüre sind vorher möglichst gleichlang gemacht, so dafs eine geringe Verstellung der Axe, ohne weitere künstliche Vorrichtung, hinreichend ist, sie in gleicher Spannung zu erhalten.

Die Rotation beider Scheiben geschieht also mit gleicher Geschwindigkeit, und, mechanisch genommen, auch in gleicher Richtung. Allein in elektrischer Beziehung rotiren beide Scheiben entgegengesetzt, weil nämlich die Elektrodenkämme für die eine an der linken Seite und für die andere an der rechten liegen. Defshalb haben auch die gezahnten Belege der einen Scheibe die umgekehrte Lage von denen der andern. Die Rotation wird übrigens durch die zwei

Scheiben nur unbedeutend erschwert; die Doppelmaschine rotirt ziemlich ebenso leicht, wie die einfache.

Von sonstiger Einrichtung der Doppelmaschine will ich nur erwähnen, dafs die lothrechten Stützen, welche die verschiebbaren Elektrodentheile tragen, aus zwei in einander geschobenen Röhren bestehen, damit sie nach Bedürfnifs verlängert werden können, um so die Elektroden nicht allein in Niveau mit den oberen Scheibenrändern zu bringen, sondern auch noch einige Zoll darüber zu erheben; dafs ferner die Kugeln am obern Ende der lothrechten Träger auch eine vertikale Einbohrung besitzen, um kleine gabelförmige Ebonitstützen aufzunehmen, welche zum Halten von Geissler'schen Röhren, Thermometern oder anderen Gegenständen bestimmt sind; endlich dafs der Maschine, statt zwei Flaschen, vier von der bekannten Form und Gröfse beigegeben sind, welche an die unteren Querarme der Elektroden angesetzt und äufserlich durch Stanniolstreifen verbunden werden.

[*Späterer Zusatz.* — Um im Stande zu seyn, kürzere wie längere Geissler'sche Röhren auf die eben erwähnten, etwa 1 par. Fufs auseinander stehenden, gabelförmigen Stützen zu legen und zugleich, was zur Schichtung des Lichts in den Röhren nothwendig ist, einen Funken und eine nasse Schnur in die Bahn des Stromes einzuschalten, hat Hr. Borchardt eine kleine Vorrichtung hinzugefügt, die eben so einfach als zweckmäfsig ist. Dieselbe besteht aus einem etwa 2 Zoll breiten Holzlineale, das mittelst einer Verschiebung verlängert und verkürzt weren kann und an seinen Enden, in Ebonitringe eingelassen, von zwei Metallstücken durchsetzt wird. Nach oben haben diese Metallstücke eine horizontale Durchbohrung mit Schraube, um darin die Verbindungsdrähte der Röhre zu befestigen; nach unten werden sie von einer verschiebbaren, in einer Halbkugel endigenden Hülse umfafst. Legt man nun das Lineal, nachdem darauf die Röhre befestigt ist, auf die Träger und schiebt die Hülse bis zur Berührung mit den Elektroden hinab, so hat man nach Erregung der Maschine den continuirlichen

Strom; zieht man die eine Hülse etwas in die Höhe, so dafs zwischen ihr und der darunter befindlichen Elektrode Funken überspringen, so erhält man den discontinuirlichen Strom, der in den explosiven übergeht, wenn man Flaschen einschaltet. Zieht man endlich auch die zweite Hülse hinreichend in die Höhe, und läfst von dem entsprenden Metallstück, das dazu eine besondere Durchbohrung, rechtwinklich gegen die erste, besitzt, eine nasse Schnur zu der darunter befindlichen Elektrode hinabgehen, so sind alle Bedingungen erfüllt, um geschichtetes Licht in der Röhre zu erhalten.]

Von ruhenden Scheiben habe ich dreierlei Paare angewandt. Erstens die gewöhnlichen mit zwei Ausschnitten und daran sitzenden gezahnten Belegen. Zweitens die von mir bei der S. 179 erwähnten neuen Combination benutzten mit vier Ausschnitten, von denen zwei ohne gezahnte Belege sind [1]). Und drittens die früher von mir empfohlenen (Monatsberichte, 1869, April) ohne Ausschnitt mit blofsen Durchbohrungen [2]). Für gewöhnlich habe ich indefs das erstere Paar angewandt, und mich der beiden anderen nur zu besonderen Zwecken bedient.

Um die Maschine auseinander nehmen zu können, ist von Hrn. **Borchardt** die Vorrichtung getroffen, dafs die Elektrodenkämme in einer in den Ebonitsäulen befestigten Hülse stecken und diese Säulen selbst wiederum um 90° drehbar sind. Demgemäfs werden die Kämme erst ein wenig von den Scheiben abgeschoben [3]), dann senkrecht gestellt, und nun die Ebonitsäulen um 90° gedreht, nachdem man die zu ihrer Befestigung dienenden eisernen Schraubenmütter am Fufse derselben etwas gelüftet hat. Jetzt kann man die Scheiben abtrennen, um sie entweder zu reinigen

1) Annal. Bd. 139, S. 169.
2) Annal. Bd. 139, S. 160.
3) Statt dessen kann man auch die an dem einen Ende der Elektrodenkämme befindlichen Ebonitschrauben, welche zum Auseinanderhalten der beiden Scheiben dienen, so weit zurückdrehen, dafs sie vor der rotirenden Scheibe vorbeigehen.

oder durch andere zu ersetzen.[1]). Zur Wiederherstellung der Maschine wird begreiflich in umgekehrter Weise verfahren.

Erregungsweise der Doppelmaschine.

Die Doppelmaschine läfst sich durch jede der drei vorhin (S. 170) beschriebenen Methoden mit grofser Leichtigkeit in Thätigkeit setzen.

Die erste derselben, die Erregung von der Rückseite her, bewerkstellige ich gewöhnlich, wie bei der einfachen Elektromaschine, durch eine kleine Flasche (von etwa 20 Quadratzoll äufserer Belegung), die an einer Elektrisirmaschine von auch nur geringer Gröfse geladen worden ist. Wenn man eine solche Maschine zur Hand hat, finde ich diefs Erregungsmittel bequemer und sicherer als das der geriebenen Ebonitplatte, deren Elektrisirung durch Reibung bisweilen viele körperliche Anstrengung erfordert.

Vor Anlegung der Flasche müssen jedoch, wenn die diametralen Conductoren einen beträchtlichen Winkel mit dem Horizont bilden, die Scheiben schon fest mit grofsen Belegen versehen seyn. Ist diefs nicht der Fall, und will man sie nicht mit Wachs u. dgl. ankleben, weil diefs das beim Experimentiren oft nöthige Abnehmen derselben erschwert, so mufs man die Scheiben erst anderweitig elektrisiren, damit die Belege durch elektrische Adhäsion haften bleiben. Diese Elektrisirung geschieht am einfachsten, wenn man die erwähnten Elektroden, bevor man die Flasche an-

1) Die rotirenden Scheiben dieser Doppelmaschine sind nicht gefirnifst, die ruhenden sind es schwach. Um letztere von dem Staube zu reinigen, der sich auf sie absetzt, hat man sie bekanntlich mit einem nassen Lappen oder mit feuchtem Löschpapier abzuwischen. Bei längerem Gebrauche bilden sich aber auch Flecke auf denselben, die nicht auf diese Weise zu entfernen sind. Um diese fortzuschaffen und den Scheiben ihre ursprüngliche Sauberkeit zu geben, ist nichts geeigneter als das Abreiben mit *Petroleum*, welches auch von der Scheibe der gewöhnlichen Elektrisirmaschine die bekannten schwarzen Amalgamflecke am schnellsten fortnimmt. Aether ist weniger gut, zumal er den Firnifs angreift, wenn er nicht alkoholfrei ist.

legt, einen kleinen Winkel mit dem Horizont machen läfst. Die Belege adhäriren dann bald und bleiben tagelang haften, wenn auch unterdefs die Maschine ganz wirkungslos geworden ist [1]).

Um die Doppelmaschine schnell zu erregen, ist es gut, die Elektroden zuvor auseinander zu ziehen. Legt man dann die Flasche an einen der Belege der einen Partialmaschine, so kommen beide gleichzeitig in entgegengesetzte Thätigkeit [2]).

Es schadet freilich nicht, wenn die Elektroden zusammengeschoben sind; denn kommt auch dann zunächst nur diejenige Partialmaschine in Thätigkeit, welche man mit der Flasche berührt hat, so bringt doch diese die zweite auch zur Wirksamkeit, sowie man die Elektroden auseinander zieht. Nur geht dann der Erregungsprocefs etwas langsamer von Statten.

Bei zusammengeschobenen Elektroden kann man auch die beiden Partialmaschinen *gleichsinnig* erregen, indem man die eine an ihrem *linken* und die andere an ihrem *rechten* Beleg mit der Flasche berührt. Diese Gleichsinnigkeit erhält sich, so lange die Elektroden in Berührung bleiben und selbst noch eine Weile, nachdem man diese auseinander gezogen hat; allein es dauert nicht gar lange, so kehrt sich der eine oder andere Partialstrom um, beide gehen *wider-*

1) Die blos adhärirenden Belege zeigen bisweilen die eigenthümliche Erscheinung, dafs sie während des Stromes von den Scheiben abgestofsen, förmlich aufgerollt und weggeschleudert werden. Vorzugsweise beobachtete ich dieses, wenn sie aus dem allerdünnsten Postpapier geschnitten waren, welches im Uebrigen, aufgeklebt, seinem Zweck sehr gut entspricht. Ich wende daher etwas dickeres Papier an, bei welchem der genannte Uebelstand seltener eintritt. Wenn er auch bei diesem erfolgt, was gewöhnlich an dem den Zähnen zugewandten Ende der Belege zuerst zu geschehen pflegt, so drücke ich das Papier durch einen Ebonitstreifen wiederum sanft gegen die Scheibe.

2) Dieselbe Uebertragung von einer Partialmaschine zur andern findet auch statt, wenn die ruhenden Scheiben vier Ausschnitte haben, zwei mit kleinen Belegen und zwei ohne dieselben. Die Elektroden, deren Bogen hierbei die Stelle des diametralen Conductors vertritt, müssen aber nothwendig auseinander gezogen seyn, sonst erfolgt keine Erregung.

sinnig und dadurch kommt dann der Doppelstrom zwischen den Elektroden zum Vorschein.

Ist einmal die Doppelmaschine vollständig erregt, so kann man ohne Nachtheil die diametralen Conductoren entfernen, sobald nur die Elektroden in Berührung gehalten werden. Ja man kann diese sogar um einen Zoll und mehr auseinander ziehen, ohne die Widersinnigkeit der Partialströme zu stören, und ohne also den Doppelstrom zu vernichten. Entfernt man sie aber weiter, so kehrt sich der Strom der einen oder andern Partialmaschine um, läuft mit dem der zweiten gleichsinnig und damit hat dann der Doppelstrom seine Endschaft erreicht.

Hat man *vor* der Erregung die Conductoren abgenommen, so kann begreiflich von dem Doppelstrom nicht die Rede seyn; allein, wenn dabei die Elektroden zusammengeschoben sind, so kommt doch bei Anlegung der Flasche eine der Partialmaschinen zur Wirksamkeit, nämlich diejenige, deren Beleg man berührt hat; die andere bleibt unthätig. Sie verharrt in dieser Unthätigkeit selbst wenn man die Elektroden ein wenig auseinander zieht, allein nur eine Zeitlang, dann wird auch sie durch den Einfluſs der ersten Maschine erregt, und da es gleichsinnig mit dieser geschieht, verschwindet damit zwischen den Elektroden der Partialstrom, den man anfangs bekam.

Bei der zweiten Erregungsmethode, von der Vorderseite her durch geladene Flaschen oder einen Maschinenstrom, kommen diese Verhältnisse nicht vor, da sie nothwendig eine Trennung der Elektroden voraussetzt. Sonst aber zeigt dabei die Doppelmaschine alle die Merkwürdigkeiten, welche der einfachen Maschine eigen sind.

Es versteht sich übrigens von selbst, daſs die Doppelmaschine vermöge ihrer beiden Partialmaschinen auch Gelegenheit giebt, alle die Erscheinungen zu beobachten, welche bei gegenseitiger Einwirkung zweier einfachen Maschinen auftreten und vorhin (S. 174) beschrieben wurden.

Ebenso kann man leicht das S. 177 erwähnte Rotationsphänomen darstellen. Wenn man nämlich an der vollstän-

dig mit Conductoren und Papierbelegen armirten Doppelmaschine die eine der Partialmaschinen von ihrem Schnurlauf befreit, und nun die andere mittelst der Kurbel *rechtläufig* dreht, so geräth die erstere von selbst in eine ganz schnelle *rückläufige* Rotation, sobald nur die Elektroden hinreichend auseinander gezogen sind. Dabei senden die an einem und demselben Querarm befindlichen Elektrodenkämme entgegengesetzte Elektricitäten aus, so dafs also von einem Doppelstrom nicht die Rede seyn kann. Hat man den Conductor vor die unbelegten Quadranten der ersten Partialmaschine gestellt, so vermag ihre bewegliche Scheibe in beiden Richtungen zu rotiren, aber nicht so schnell. An der *rückläufig* rotirenden Scheibe haben übrigens die positiven Lichtpinsel eine verkehrte Lage, sind nämlich zwar, wie immer, dem Sinn der Rotation entgegen gerichtet, aber auch entgegen den Zähnen der Belege.

[*Späterer Zusatz.* — Wenn die Elektroden zusammengeschoben sind, so überträgt sich, wie vorhin (S. 190) bemerkt, die Erregung der einen Partialmaschine nicht auf die andere, aus dem einfachen Grunde, weil dann die letztere gar keine Elektricität empfangen kann. Dasselbe geschieht natürlich, wenn die Elektroden, statt einander unmittelbar zu berühren, durch einen Leiter verbunden sind, z. B. durch ein Voltameter, durch ein Galvanometer oder durch eine gewöhnliche Geissler'sche Röhre. In allen diesen Fällen bekommt man unter dem genannten Umstande nur die *halbe* Wirkung der Maschine, die sich aber sogleich auf die *volle* erheben läfst, sowie man auch die zweite Partialmaschine durch eine geladene Flasche oder geriebene Ebonitplatte widersinnig mit der ersten erregt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der s. g. *absolut luftleeren Röhren*, welche neuerlich von Wüllner (Annal. Bd. 133 (1868) S. 509 und von Hittorf (Annal. Bd. 136 (1869) S. 202 besprochen und von Letzterem zuerst (1865) dargestellt worden sind. Diese Röhren, welche, nach Hittorf's Angabe, die stärksten Inductionsströme nicht durch-

lassen [1]), sind dennoch durchgänglich für den Strom der Elektromaschine, in dem Grade, daſs man es selbst am hellen Tage sieht. Sie zeigen ein lebhaftes, in steter Fluctuation begriffenes gelbes Fluorescenzlicht, untermischt mit blendend weiſsen Lichtpunkten und Lichtfäden, die bald hie, bald da aufblitzen. Ich habe mehr als ein halbes Dutzend solcher Röhren untersucht, die theils von Hittorf selbst, theils von Geissler in Bonn, theils von E. Greiner in Berlin verfertigt waren. Alle erwiesen sich, unter dem beschriebenen Phänomen, als durchgänglich für den Strom der Elektromaschine, jedoch nur als dann, wenn die herausragenden Enden der Drähte dieser Röhren in die Löcher gesteckt worden, mit welchen zu diesem Zwecke die Kugeln der Elektroden vorn versehen waren. Wurden die Röhren mittelst dünner Drähte an die Elektroden gehängt, so ging die Elektricität nicht durch dieselben, sondern entwich aus den Drähten, zum deutlichen Beweis, einen wie groſsen Widerstand diese Röhren dem Strome entgegensetzen.

Dieser Widerstand ergiebt sich auch daraus, daſs wenn eine solche Röhre auf eben angegebene Weise direct zwischen die Elektroden der noch unerregten Doppelmaschine eingeschalten ist, es hinreicht, eine der Partialmaschinen unmittelbar zu erregen, da die andere von selbst in Thätigkeit kommt, wie im Fall die Elektroden durch eine Strecke freier Luft von einander getrennt sind.]

Leistungen der Doppelmaschine.

Von den Leistungen der Doppelmaschine will ich hier nur die leuchtenden Entladungen in Betracht ziehen, die in freier Luft mit und ohne Beihülfe von Flaschen zwischen ihren Elektroden stattfinden.

1) Ich selbst habe übrigens dieses nicht bestätigt finden können. Der Strom meines groſsen Inductoriums (Ann. Bd. 123 S. 450), erregt von zwei nur kleinen Grove'schen Elementen, ging hindurch ganz unter denselben Erscheinungen wie der Influenzstrom. Vielleicht, daſs meine Röhren, obwohl gerade die zu dieser Probe angewandten von Geissler herstammten, nicht den höchsten Grad von Leerheit besaſsen oder ihn mit der Zeit verloren hatten.

a) Entladungsströme mit Beihülfe von Flaschen.

Unter Funken sind hier immer die Entladungsfunken der kleinen, der Maschine beigegebenen Flaschen von $10\frac{1}{2}$ Quadratzoll äufserer Belegung und $1\frac{1}{2}$ Lin. Glasdicke verstanden.

Zwischen Kugeln von 10 par. Lin. Durchmesser erhalte ich diese Funken, ohne die Elektroden vorher einander näher gestellt zu haben, so lang, wie es die Dimensionen der Maschine gestatten, d. h. von 8 par. Zoll (21,7 Centim) Länge, was den Abstand zwischen den Elektrodenkämmen fast um einen halben Zoll übertrifft [1]). Dabei sind sie von einer Kräftigkeit, wie man sie bisher von Scheiben gleicher Gröfse noch nicht erhalten haben möchte, und noch mehr ist diefs der Fall, wenn man alle vier der Maschine beigegebenen Flaschen anwendet. Ich glaube sogar, dafs man die Intensität der Funken, ohne Benachtheiligung ihrer Länge, noch viel weiter erhöhen könnte, wenn man gröfsere Flaschen von geeigneter Gestalt und hinreichender Breite ihres unbelegten Randes anwendete.

Es ist aber nicht allein die *Länge* und *Kräftigkeit* der Funken, wodurch sich die Doppelmaschine zu ihrem Vortheil auszeichnet, sondern auch die *Leichtigkeit* und *Sicherheit*, mit der man sie erhält.

1) Zwischen gröfseren Kugeln sind sie natürlich kürzer. Kugeln von 18 Lin. Durchmesser geben nur 5 zöllige Funken. Nehme ich aber blofs zur negativen Kugel eine von 18 Lin., so sind die Funken wiederum so lang als es dann die Dimensionen der Maschinen verstatten, nämlich $7\frac{1}{3}$ Zoll.

Als eine zwar nicht ganz unbekannte, aber doch immerhin bemerkenswerthe Thatsache will ich hier noch anführen, dafs, wiewohl man zwischen Kugeln von 10 Lin. Durchm. die Funken ohne alle Schwierigkeit von 8 Zoll Länge erhält, sie doch verschwinden, wenn man die *negative* Elektrode etwa 2 Zoll einschiebt, und erst wieder zum Vorschein kommen, wenn man diese Einschiebung bis auf etwa 6 Zoll verlängert hat. In dem Intervall von 4 Zoll (worin man freilich durch einen der negativen Elektrode genäherten Metallkamm die Funken auch wieder hervorrufen kann) erscheint an der negativen Elektrode ein kurzer zischender Büschel und an der positiven blaues Glimmlicht.

Endigt die negative Elektrode in einer Kugel von 18 Lin. Durchm. oder endigen beide Elektroden in einer solchen Kugel, so ist von ebengenannter Erscheinung nichts zu sehen.

Meine einfache Maschine, eine sehr gute der neueren Construction, giebt auch wohl Funken von 7, ja sogar von 8 par. Zoll, aber sie giebt sie nur selten, die letzteren sogar äufserst selten, und, wann sie dieselben giebt, so geschieht es nur für eine Weile; dann verschwinden sie, und es ist nicht möglich, sie und selbst kürzere wieder hervorzurufen.

Bei der Doppelmaschine dagegen erscheinen die Funken vom ersten ab in ununterbrochener Reihefolge, so lange wie man will, schon bei ganz langsamer Rotation der Scheiben (etwa 3 bis 4 Umläufe in der Sekunde) und ohne dafs man nöthig hat, die Elektroden erst auf einen kleineren Abstand einzustellen. Diesen Vorzug schreibe ich dem Umstande zu, dafs durch die beträchtlichen Dimensionen ihrer metallischen Theile die schädliche Ausstrahlung vermieden ist, welcher die bisherigen Maschinen in so hohem Maafse ausgesetzt sind [1]).

Die Funkenbildung in der Doppelmaschine bestätigt in recht auffallender Weise das, was vorhin S. 163 über die Nothwendigkeit eines bestimmten Winkels für den Conductor gesagt worden ist. Um das Maximum der Funkenlänge von 8 par. Zoll zu erhalten, reicht ein Winkel von 45° gegen den Horizont nicht aus, vielmehr müssen die Conductoren bis zu 70°, 75° und mehr geneigt werden. Andererseits kann man beobachten, dafs sich bei einem Winkel von 30° kürzere Funken, z. B. von 4 Zoll Länge,

1) Ich zweifle daher auch gar nicht, dafs die einfache Maschine, wenn man sie mit ähnlichen voluminösen Elektroden versähe, wie sie die neue Doppelmaschine besitzt, auch ebenso lange Funken mit Sicherheit geben würde wie letztere, nur freilich nicht in solcher Menge. Die Länge der Funken scheint unter gleichen Umständen, wie auch schon früher bemerkt worden, nur von der Gröfse der rotirenden Scheibe abzuhängen, oder, genauer gesprochen, von der Länge der Kreisbögen, welche die Theile dieser Scheibe von dem einen Elektrodenkamm zu dem andern zurückzulegen haben. Viel länger als der gegenseitige Abstand dieser Kämme können die Funken überhaupt nicht werden. Zuweilen schlagen sogar schon bei geringerem Abstande der Elektroden von einander die Funken nicht zwischen diesen über, sondern von dem einen Kamm zum Conductor und von diesem zum anderen Kamm.

wohl auf Seite des negativen Elektrodenhalters entwickeln lassen, nicht aber auf Seite des positiven.

Eine andere merkwürdige Beobachtung, die man freilich bei jeder Elektromaschine, nur nicht so ausgeprägt wie bei der Doppelmaschine, machen kann, besonders wenn man Funken von 8 Zoll durch sie entwickelt, betrifft die Einwirkung von Spitzen auf die Funkenbildung.

Nimmt man einen Metallkamm in die Hand und nähert ihn, während des Ueberschlagens der Funken, der äufsern Kugel der *positiven* Elektrode nur einen Augenblick, so verschwinden die Funken, und es dauert eine ganze Weile, ehe sie wiederum zum Vorschein kommen. Sie folgen dann in einem relativ langsamen Tempo auf einander, das aber, bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Maschine, beschleunigt wird, wenn man nun den Kamm gegen die äufsere Kugel der *negativen* Elektrode hält. Eine einzige Spitze, eine feine Nähnadel thut dieselben Dienste.

Je gröfser die Funkenlänge ist, desto gröfser ist auch die Entfernung, von welcher aus die Spitzen diese fast magische Wirkung ausüben. Achtzöllige Funken werden schon aus einer Entfernung von sechs Zoll vernichtet, und aus einer fast eben so grofsen wieder hergestellt. Zugrofse Nähe des Kammes an der negativen Elektrode ist übrigens auch schädlich; sie unterdrückt die Funken ebenfalls und veranlafst das Ausbrechen eines Lichtbüschels aus der positiven Elektrode.

Schon früher ist von mir und Anderen beobachtet worden, dafs, wenn anfangs die Funken nicht oder nicht recht erscheinen wollen, man sie hervorlocken oder in besseren Gang bringen kann, wenn man der negativen Elektrode einen Knöchel nähert. Dieselbe Wirkung übt in höherem Grade ein Spitzenkamm oder eine Nähnadel aus.

Auf kürzere Funken, etwa von 2 bis 3 Zoll Länge, hat eine Spitze keine so entschiedene Wirkung; doch läfst sich auch bei diesen wahrnehmen, dafs sie dieselben verlangsamt oder beschleunigt, je nachdem sie der positiven oder negativen Elektrode genähert wird.

b) Entladungsströme ohne Flaschen.

Die Entladungsströme zwischen den Elektroden der Elektromaschine ohne Wirkung von Flaschen sind so mannigfaltig, daſs die herkömmliche Unterscheidung der drei Formen von Funken-, Büschel- und Glimm-Entladung kaum eine ausreichende Anwendung auf sie gestattet. Sie wechseln auſserordentlich nach Gröſse und Gestalt der vordern Enden der Elektroden, nach Gröſse und Lage des Abstands zwischen ihnen.

Bis auf etwa einen halben Zoll auseinander gezogen, hat man zwischen den Elektroden ein lichtschwaches violettes Band, das an der positiven Seite in einem scharf abgeschnitten hellen Theil von Linienlänge endigt und dadurch das leichteste Erkennungsmittel des positiven Pols abgiebt. Wenn der Strom stark ist, und besonders wenn zugleich die Kugeln groſs sind, zerfällt dieſs violette Band in mehre ebenso gefärbte Bänder, die, offenbar vermöge der Erwärmung der Luft, nach oben gekrümmt sind, sich bald vereinigen, bald wieder trennen. Welchen Namen soll man diesen Licht-Erscheinungen beilegen? — Es sind weder Büschel, noch Funken, in welche letztere sie aber augenblicklich übergehen, sowie man die postitive Elektrode ableitend berührt.

Entfernt man die Elektroden um einen Zoll und etwas mehr von einander, so erfolgt der Uebergang der Elektricität zwischen ihnen in sehr hell leuchtenden Streifen, die sich ebenfalls bald trennen, bald wieder vereinigen, und die nach der negativen Elektrode hin ganz deutlich einen *dunklen Raum* erkennen lassen.

Diese Lichtstreifen, welche man wohl schon als eigentliche Funken betrachten kann, erscheinen noch bei einem Abstand von anderthalb Zoll zwischen den Elektroden, aber nur dann, wenn dieser Abstand auf der positiven Seite liegt, d. h. die positive Elektrode weit ausgezogen und die negative weit hineingeschoben ist. Liegt der Abstand auf der negativen Seite, so erhält man statt der compacten Lichtstreifen bereits einen in der Mitte aufgeschwollenen

Büschel, in welchen von der positiven Elektrode aus geschlängelte Funken hineinfahren.

Es würde ermüdend seyn, alle die Formen zu beschreiben, welche der leuchtende Uebergang der Elektricität je nach der Entfernung, Gröfse und Lage der Elektrodenkugeln annehmen kann. Ich will nur bemerken, dafs, wenn diese Kugeln, nach der positiven Seite hin, einen gewissen Abstand von einander haben, man keinen sie verbindenden Lichtstreifen oder Lichtbüschel bekommt, sondern ein blaues Glimmlicht an der positiven Kugel und einen kurzen lichtschwachen Büschel an der negativen, während sich zugleich ein tiefer Ton hörbar macht, der in einen hohen zischenden übergeht, sowie man der positiven Elektrode einen Metallkamm nähert oder ihn ableitend berührt. Dieser Abstand entspricht den »*schwachen Funken*« des Hrn. Riefs, die man sogleich bekommt, sowie man kleine Flaschen anlegt. Ich habe indefs diese Erscheinung nur bei der einfachen Elektromaschine gut beobachten können.

Bei der Doppelmaschine ist begreiflich die Büschelbildung viel kräftiger als bei der einfachen, und wegen der Gröfse der Oberfläche, welche die Elektricität bekleiden mufs, ehe sie die zum Durchbrechen der Luft erforderliche Dichtigkeit erlangt hat, eine weniger continuirliche als bei letzterer.

Lange Büschel erhält man schon ganz gut zwischen zwei Kugeln von 10 Lin. Durchmesser, nur sind sie dünn; kräftiger, aber freilich kürzer, sind sie zwischen zwei Kugeln von 18 Lin. Durchmesser. Am längsten, über 7 Zoll lang und zugleich sehr kräftig, habe ich sie erhalten, wenn ich die positive Elektrode mit einer der kleinern Kugeln und die negative mit einer der gröfsern versah. Nicht ganz so lang, aber fast noch schöner, bekam ich den Büschel, als ich die negative Kugel durch eine Scheibe von 6 Zoll Durchmesser ersetzte. Er hatte dann gewissermafsen die Gestalt eines Paraboloids, dessen Basis der Scheibe zugewandt war. Obwohl auf dem scharfen Rand dieser aus dünnem Zinkblech geschnittenen Scheibe einzelne Punkte

von Glimmlicht erschienen, so schadete dies doch dem Büschel durchaus nicht; er war besser ausgebildet als bei zwei andern Scheiben mit umgelegten Rändern.

Bei der Elektrisirmaschine besteht der positive Büschel gewöhnlich zunächst der Kugel, von welcher er entweicht, aus einem kurzen hellen Stiel, der sich weiterhin zu zarten Lichtfäden ausbreitet. Bei der Elektro-Doppelmaschine dagegen schiefsen, wenn der Abstand zwischen den Elektroden einige Zoll beträgt, fortwährend verästelte und ziemlich compacte Blitze von der positiven Kugel aus in die zarte Lichthülle hinein, die sich bis zur negativen Elektrode erstreckt.

Diese Erscheinung wird in hohem Grade verstärkt, wenn man die Maschine mit grofsen Conductoren versieht, ähnlich denen, die bei den Elektrisirmaschinen üblich sind.

Schon in meiner Arbeit: »Ueber die Wärme-Entwicklung in der Luftstrecke elektrischer Entladungen«[1]), habe ich gezeigt, dafs es für die Wirkung solcher Conductoren gar nicht nöthig ist, sie der Länge nach von dem Strom durchlaufen zu lassen, sondern dafs es hinreicht, sie demselben seitwärts anzusetzen, um so für die Elektricität gleichsam eine Sackgasse zu bilden. Sie wirken also nicht sowohl durch ihr Leitungsvermögen, als vielmehr dadurch, dafs sie wegen ihrer grofsen Oberfläche eine bedeutende Anhäufung von Elektricität gestatten, ohne sie, wie in der Leydner Flasche, zu verdichten. Deshalb und um sie von den früher besprochenen Hülfsconductoren genügend zu unterscheiden, finde ich es auch zweckmäfsiger, sie *Collectoren* oder *Cumulatoren* zu nennen als Conductoren.

Vermöge der eben genannten Eigenschaft ist es nun leicht, jede Elektromaschine und also auch die Doppelmaschine, wenn sie die von mir gewählte Einrichtung besitzt, mit Collectoren oder Cumulatoren zu versehen. Ich ziehe nämlich oben aus den Kugeln, welche die verschiebbaren Theile der Elektroden aufnehmen, die kleinen, zum Tragen von Hülfsapparaten bestimmten Stützen heraus und stecke

1) Monatsberichte, 1867, Mai. (Ann. Bd. 132, S. 124).

statt deren die Zapfen hinein, welche an einem Ende der Collectoren angebracht sind. Diese, welche also senkrecht stehen, haben bei cylindrischer Gestalt eine Höhe von 2 Fuſs und eine Oberfläche von $2\frac{1}{4}$ Quadratfuſs, ein jeder. Sind sie aus dünnem Zinkblech gearbeitet, so beschweren sie die Maschine durchaus nicht, und lassen sich eben so leicht entfernen als wieder aufsetzen. Fig. 3, Taf. III zeigt einen solchen Collector in seiner Stellung auf dem Elektrodenträger.

Statt der ganz metallenen Collectoren habe ich auch wohl Leydner Flaschen oder bloſs äuſserlich mit Stanniol belegte Glascylinder angewandt, die auf Tellern ruhen, welche mittelst Zapfen oben in den Tragekugeln der Elektroden befestigt sind [2]). Diese halb gläsernen Collectoren wirken ähnlich wie die metallenen, aber wegen ihrer geringeren Gröſse natürlich schwächer.

Schon die kleineren Collectoren zeigen die aus der positiven Elektrodenkugel hervorschieſsenden Blitze in sehr verstärktem Grade und noch mehr ist dieſs der Fall bei den groſsen metallenen.

Bei letzteren ist es nicht mehr ein reiner Büschel, was man erhält, sondern ein Gemisch von Büscheln und Funken. Durch eine zarte Lichthülle von ellipsoïdischer Gestalt schlagen fortwährend Funken von einer Elektrode zur an-

1) Diese Teller sind von Holz, halten nahe 6 Zoll im Durchmesser und haben einen wulstigen Rand, um die Flasche am Abgleiten zu hindern; ihre metallenen Zapfen, durch welche sie mit den Elektroden in leitender Verbindung stehen, gehen durch bis zur obern Fläche, die mit Stanniol belegt ist. Will man die darauf gestellten Flaschen laden, so müssen natürlich ihre inneren Belege leitend verbunden werden. Solche Teller sind sehr bequem, um gröſsere Flaschen zu laden, für die sonst kein Platz ist an der Maschine. Ich habe daher sowohl die einfache als die doppelte mit ihnen versehen lassen. Fig. 2, Taf. III zeigt einen solchen Teller mit darauf gestellter Flasche, deren innerer Beleg natürlich mit dem der zweiten ebenso aufgestellten Flasche leitend verbunden seyn muſs, wenn man Entladungsfunken zwischen den Elektroden erhalten will. — Sehr lange Funken (8 zöllige) werden übrigens durch die Anwesenheit der Teller beeinträchtigt, und es daher gerathen, sie für diesen Fall abzunehmen.

dern über, in so rascher Folge, dafs sie als ein zusammenhängender, vielfach geschlängelter Blitz erscheinen. Diese Funken, welche man von 7 Zoll Länge erhalten kann, sind bei weitem nicht so compact, so hell und geräuschvoll wie die Entladungsfunken der Leydner Flasche, aber man sieht sie doch noch sehr gut bei hellem Tageslicht, im Dunklen freilich viel schöner. Sie haben viel Aehnlichkeit mit den Funken der Elektrisirmaschine.

In dieser ausgeprägten Gestalt zeigt sich die Erscheinung, wenn die Maschine mit zwei Collectoren versehen ist, und zugleich die positive Elektrode in einer kleineren Kugel (10 Lin. Durchmesser) und die negative in einer gröfsern (18 Lin. Durchmesser) endigt.

Nimmt man den *negativen* Collector ab, so sind die von der positiven Elektrode ausgehenden Funken kürzer, nicht mehr die negative Elektrode erreichend, aber dafür verästelter, während andererseits der ellipsoïdische Büschel heller und ausgebildeter erscheint.

Nimmt man dagegen den *positiven* Collector fort, so erhält man keine blitzähnliche Funken, sondern statt deren an der positiven Elektrode einen gestielten Büschel, dessen Lichtfäden stark divergiren und sich bisweilen von den Fäden des negativen Büschels ganz abtrennen.

Der Einflufs eines Metallkamms oder einer Spitze auf diese Büschel und blitzähnlichen Funken ist fast noch stärker als auf die compacten Entladungsfunken. Schon aus mehr als 6 Zoll Abstand von der positiven Elektrode vernichtet er sie gänzlich, und aus eben so grofser Entfernung von der negativen Elektrode verstärkt und beschleunigt er sie, wie man diefs namentlich an dem schnelleren Tempo des knackenden Geräusches der Funken vernimmt.

Vergleich der neuen Doppelmaschine mit der älteren des Hrn. Holtz.

Obwohl die neue Doppelmaschine die einfache begreiflich in allen Wirkungen übertrifft, so ist es doch vorzugsweise die Bildung von Funken und Büscheln, worin sich diese Ueberlegenheit ausspricht. Diefs gilt auch in Betreff

einer Maschine, die ihr eigentlich an Wirkung gleich seyn sollte, nämlich in Betreff der früher von Hrn. Dr. Holtz construirten Maschine, deren ruhende Scheibe vier s. g. Elemente oder Erregungsstellen besitzt.

Diese Maschine, der ich neuerdings eine einfachere Gestalt gegeben habe [1]), ist, wiewohl sie nur *eine* ruhende Scheibe besitzt, doch auch als Doppelmaschine zu betrachten, da sich darin ebenfalls zwei Partialströme von entgegengesetzter Richtung unterscheiden lassen, die hier bemerkenswertherweise ohne schrägen Conductor zu Stande kommen, und sich in einer Brücke zu einem gleichgerichteten Strom vereinigen.

So wie ich diese Maschine abgeändert habe, steht vor den lothrechten Belegen der diametrale Conductor und vor den horizontalen der aus den zusammengeschobenen Elektroden gebildete Bogen. Verbindet man nun Conductor und Bogen in ihren Mitten durch einen Leiter und erregt einen der gezahnten Belege auf gewöhnliche Weise, so erhält man in dieser Brücke (die aber bei der Erregung ganz geschlossen seyn mufs oder wenigstens nur durch eine sehr kleine Luftstrecke unterbrochen seyn darf) den Summenstrom, wobei die Kämme der Elektroden beide z. B. positive Elektricität ausströmen, wenn die Kämme des Conductors beide negative abgeben.

Insofern kommt also diese Maschine mit der neuen Doppelmaschine überein; allein in anderer Beziehung weicht sie sehr zu ihrem Nachtheil von dieser ab.

So lange nämlich die Brücke aus einem Leiter besteht, thut sie gute Dienste, und daher mag sie bei Beobachtung der magnetischen Wirkung oder der Erscheinungen in stark verdünnten Gasen ziemlich eben so viel leisten als die neue Maschine. Sowie man aber die Brücke in freier Luft irgendwo unterbricht, um Funken zu erzeugen, nimmt der Strom rasch ab, und ehe man diese Luftstrecke bis zu einem Zoll verlängert hat, ist er gewöhnlich ganz erloschen. Von Büscheln ist überdiefs gar nicht die Rede.

1) Monatsberichte 1869, April, S. 327. (Ann. Bd. 139, S. 162.)

Diesem Mangel ist nicht durch einen Hülfsconductor abzuhelfen, der auch hier gar nicht die Rolle wie bei der neuen Doppelmaschine spielen würde, da die Widersinnigkeit der Partialströme schon ohne ihn vorhanden ist.

Die Abnahme der Funkenlänge, welche Hr. Dr. Holtz auch bei andern Maschinen wahrgenommen hatte, wenn er die Quantität der Elektricität durch Vermehrung der Erregungsstellen an *einer* Scheibe zu vergröfsern suchte, sowie ähnliche Beobachtungen, die ich bei Verknüpfung zweier Maschinen durch Drähte machte, schienen der Vermuthung Raum zu geben, dafs Funkenlänge und Elektricitätsmenge in einem umgekehrten Verhältnifs zu einander ständen, und ich mufs bekennen, dafs es zum Theil der Wunsch war, hierüber ins Reine zu kommen, der mich bewog, die neue Doppelmaschine construiren zu lassen. Durch sie ist denn diese Vermuthung gründlich widerlegt.

Schlufsbemerkung.

Die neue Doppelmaschine ist, glaube ich, die vollkommenste Elektromaschine, welche bisher dargestellt worden, in Betreff sowohl der Kräftigkeit ihrer Leistungen, als der Eleganz und Zweckmäfsigkeit ihrer Construction. Ihr Bau ist ein ganz symmetrischer, und der Experimentator, welcher ihre Wirkungen einem gröfsern Auditorium zu zeigen hat, ist dabei sowohl diesem als der Maschine mit den Augen zugewandt. Sie eignet sich also ganz vorzüglich zu Vorlesungen, zumal sie, viel leichter als die einfache Maschine, durch einen Glaskasten gegen die feuchte Atmosphäre einer grofsen Versammlung geschützt werden kann.

Dabei besitzt sie die nicht genug zu schätzende Tugend, frei zu seyn von den zu störenden Strom-Umkehrungen; wenigstens habe ich dieselben *bei trockner Luft* bis jetzt nicht wahrnehmen können [1]), obgleich ich sie mit allem Fleifse absichtlich hervorzurufen suchte.

1) Bei *trockner* Luft, — mufs ich wiederholen, — denn bei *feuchter* habe ich allerdings Umkehrungen eintreten gesehen, jedoch nicht so lange wie Funken übersprangen, sondern dann, wenn ich die Elektroden erst-

Täusche ich mich nicht, so hat mit dieser Maschine, falls nicht etwa noch ein ganz neues Princip aufgefunden wird, die weitere Vervollkommnung derselben ihren einstweiligen Abschlufs gefunden. Freilich könnte man sie — was ich übrigens nicht einmal für rathsam halten möchte — in gröfserem Mafsstabe darstellen und dadurch ihre Wirkung ansehnlich steigern; aber schwerlich wird man doch über das Doppelte der Leistungen einer einfachen Maschine von gleichen Dimensionen hinauskommen, sobald man auf grofse Funkenlänge bestehen bleibt.

Will man diese aufgeben, so bietet allerdings der schon von Hrn. Dr. Holtz eingeschlagene Weg, nämlich Vermehrung der Erregungsstellen an einer und derselben Scheibe, ein Mittel dar, die *Quantität* der Elektricität bedeutend zu vergröfsern. Ein Probe-Exemplar dieser Art, welches ich der Güte des Erfinders verdanke, und an einer Scheibe von fast drittehalb Fufs Durchmesser 20 Erregungsstellen besitzt, also die Elektricitätsmenge der einfachen Maschine verzehnfachen sollte, leistet in dieser Beziehung allerdings Bedeutendes, ist aber den Strom-Umkehrungen und anderen Mängeln in dem Maafse ausgesetzt, dafs man durch sie den beabsichtigten Zweck noch nicht als erreicht ansehen kann.

Die hier beschriebene Doppelmaschine hat nicht allein einen grofsen practischen Werth, sondern auch ein theoretisches Interesse von Bedeutung. Denn, wie vorhin gesagt, beruht ihre Wirkung darauf, dafs die Ströme der Partialmaschinen in entgegengesetzter Richtung gehen, und, damit sie dieses thun, müssen diametrale Conductoren angebracht seyn. Ohne solche Conductoren entwickelt die Doppelmaschine genau eben so viel Elektricität wie mit denselben; aber diese schlägt einen andern Weg ein, geht zwischen den rotirenden Scheiben gleichsam im Kreise herum, indem die

lich so weit auseinander zog, dafs keine Funken mehr erschienen (was in solchem Fall etwa bei 5 bis 6 Zoll Abstand geschah), und sie darauf bis auf 2 bis 3 Zoll zusammenschob. Die besten Wirkungen der Maschine habe ich immer zur Winterzeit in einem geheizten Zimmer erhalten.

Partialströme eine gleiche Richtung annehmen. Dadurch wird aber die Nutzwirkung vollständig annullirt. Zwischen den Elektroden geht durchaus kein Strom über, sobald beide Maschinen von gleicher Kräftigkeit sind.

Die Eigenschaft des diametralen Conductors, den Partialströmen eine entgegengesetzte Richtung zu geben, nicht minder wie die analoge, die partielle Ladung von Flaschen zu erhöhen, scheint mir eine sehr wunderbare zu seyn, welche sich für jetzt eben so wenig theoretisch erklären läfst, als man sie schwerlich *a priori* aufgefunden haben würde.

II. *Der Meteorsteinfall bei Hessle in Schweden am* 1. *Januar* 1869; *von A. E. Nordenskjöld.*

(Aus dem *Kongl. Svenska Vetensk. Akad. Handl. Bd.* 8, *No.* 9, 1870, vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Der erste Meteorsteinfall in Schweden, von welchem Steine in Verwahr genommen sind, ereignete sich am Neujahrstage 1869 um die Mittagszeit in der Gegend von Hessle, beinahe 3 (schwed.) Meilen von Upsala. Das Phänomen war wie gewöhnlich begleitet von einem starken Getöse, welches nicht nur in den dem Fallorte zunächst belegenen Gegenden, sondern auch weit und breit umher vernommen wurde. So hörte man in Stockholm, besonders in den oberen Stockwerken der Häuser, einen dumpfen einfachen Knall, und bald verbreitete sich infolge dessen das Gerücht, dafs die Nitroglycerinfabrik an dem benachbarten Vintervik wieder in die Luft geflogen wäre, und nachdem man schon an demselben Tage in dieser Hinsicht beruhigt worden war, vermuthete man doch, dafs in der 6 bis 7 Meilen entfernten Pulverfabrik zu Åker eine Explosion stattgefunden hätte. Bald liefen gleichwohl Nachrichten ein, dafs auch

dieses nicht der Fall gewesen, und gleichzeitig erfuhr man, dafs ein gleiches Ereignifs an mehren weit von einander entfernten Orten stattgefunden und zu gleichartigen Gerüchten Entstehung gegeben hatte, z. B. in Strengnäs und Mariefred, woselbst ein starker, donnerähnlicher Knall gehört wurde; in Enköping, woselbst es vernommen wurde, glich es dem Gerassel einer Menge von Wagen, die auf einem harten Wege hinrollten; in Sigtuna, woselbst man $12^h 20^m$ N. M. einen Knall gleich einem Kanonenschusse hörte, der begleitet war von einem langsamen aber gleichmäfsigen Rollen, welches von NNO kam und 3 bis 4 Minuten anhielt; in Upsala, woselbst einige Personen, die sich am Neujahrstage um die Mittagszeit auf einer der über den dortigen Flufs (Fyris-å) führenden Brücken befanden, den Einsturz eines nahen hohen massiven Hauses zu hören vermeinten; in Grifslehamn, woselbst ein ziemlich starker gewitterähnlicher Donner gehört wurde, der jedoch nur einige wenige Secunden anhielt.

Einige Tage später erhielt der Professor Edlund ganz zufällig die Nachricht, dafs in dem Kirchspiel Fittja schwarze Steine vom Himmel herabgefallen wären, und auf seine Aufforderung reiste sogleich der Ingenieur Fahnehjelm dorthin, um das Nähere zu erforschen. Es gelang diesem auch wirklich, einige Steine zu erhalten, und diese wurden der Academie der Wissenschaften übergegeben, nebst einem Bericht über die Reise, welche in der Uebersicht der Verhandlungen der Academie der Wissenschaften veröffentlicht worden ist [1]). Späterhin wurde der Ort besucht, theils von dem Professor Walmstedt und mir selbst, theils von den HH. G. Nauckhoff, K. A. Fredholm (abgesandt von der Universität Upsala), O. Lamm und G. Lindström (abgesandt von der mineralogischen Abtheilung des Reichsmuseums); diesen beiden Herren bin ich ganz besonders verpflichtet sowohl wegen der bedeutenden Anzahl

1) Otto Fahnehjelm: *Meteorfallet i Fittja Socken af Upsala Län d.* 1. *Januari* 1869. *Oefversigt af Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar* 1869, *No.* 1, *p.* 59.

Hessle-Meteorsteine, die von diesem Fall für die Sammlungen des Reichsmuseums erworben worden sind, als auch wegen einer Menge wichtiger Aufklärungen und Mittheilungen in Betreff des Falles selbst. Eine interessante Sammlung solcher an Ort und Stelle aufgezeichneter Erzählungen ist in eine akademische Abhandlung über den Hessle-Fall von Dr. Fredholm, Upsala 1869, aufgenommen. Leider sind jedoch die beigefügten Analysen dermaafsen unrichtig, dafs dieselben jetzt und künftig gänzlich übergangen werden müssen.

Wie oben erwähnt wurde, fand der Fall am Neujahrstage um die Mittagszeit statt, und die Bewohner der Gegend waren, wie gewöhnlich an diesem Tage und zu dieser Zeit, theils zu Wagen und theils zu Fufs auf dem Rückwege von den Kirchen in ihre Wohnungen. Wegen des Gerassels der Räder auf der hart gefrornen und beinahe schneefreien Landstrafse hörten die Fahrenden meistens nichts. Die Fufsgänger dagegen berichteten, sie hätten zuerst 3 bis 4 den stärksten Donnerschlägen ähnliche Knalle gehört, darauf ein Gerassel, als wären eine Menge von Wagen in Galopp vorübergefahren oder als hätte man eine Menge von Steinfuhren auf einmal umgestürzt. Darauf folgte nach der Aussage vieler glaubwürdiger Personen ein Laut, als wäre gleichsam eine Orgel gespielt worden, darauf ein Gezische, das bisweilen überging in allmählich hinsterbende Flötentöne.

Die Dauer des Lautphänomens wurde sehr verschieden beurtheilt. Einige Personen geben 15 Minuten, andere dagegen nur einige wenige Secunden, die meisten 3 bis 10 Minuten an. Dafs es an einigen Stellen mehre Minuten gehört wurde, geht daraus hervor, dafs bei dem Anfange des Geräusches einige Kinder in das 3 bis 400 Ellen entfernte älterliche Haus zurückkehrten, um dort den ungewöhnlichen Laut zu vermelden, und als auf Anlafs dessen eine ältere Person auf den Hof hinaus ging, so war das Geräusch immer noch zu hören.

Die verschiedenen Angaben über die Lautrichtung u. a. m.

lassen sich kaum mit der Annahme vereinigen, dafs nur eine einzige Hauptexplosion stattgefunden habe, sondern sie deuten eben an, dafs unter dem Fortschreiten des Phänomens eine Menge verschiedener Explosionen dicht hintereinander stattgefunden haben, jede mit einem vergleichsweise eingeschränkten Umkreise, innerhalb welches dieselbe vernehmbar gewesen ist.

Der Himmel war, als das Phänomen eintrat, an den meisten Stellen in der Gegend von Hessle mit Federwolken bedeckt. Einige Personen behaupteten aufserdem kleinere Wolken bemerkt zu haben, die bei jedem einzelnen Knalle in eine zitternde Bewegung gesetzt wurden, und welche möglicher Weise die Wolken von verdichteten Gasen seyn konnten, welche oft die Meteoriten zu begleiten pflegen. Dagegen behaupteten nur ein paar von den vielen Personen, welche in der Fallgegend ihre Aufmerksamkeit auf das Ereignifs gerichtet hatten, sie hätten gleichzeitig gleichsam Blitzstrahlen hervorschiefsen gesehen; aber ihren Erzählungen wird von so vielen andern widersprochen und war begleitet von einer Menge detaillirter Nebenumstände, welche eine von dem ungewöhnlichen Ereignisse stark bewegte Phantasie an den Tag legte. Hunderte von andern Augenzeugen bemerkten dagegen kein Feuerphänomen in der Fallgegend. In einer weiteren Entfernung von derselben scheint dagegen eine wirkliche Feuerkugel sichtbar gewesen zu seyn.

Der folgende in einer der Stockholmer Zeitungen veröffentlichte Brief trägt nämlich alle Zeichen der Wahrhaftigkeit an sich und beweist, dafs der Hessle-Meteorit, *ehe* die Explosion stattfand, sich wirklich als eine Feuerkugel gezeigt hat. In »Nya Dagligt Allehanda« am 13. Januar 1869 heifst es:

»Ein uns von einer vollkommen glaubwürdigen Person mitgetheilter Brief meldet, dafs ein Mann, der am Neujahrstage um halb 1 Uhr auf dem Rückwege von der Kirche Wagnhärad (welche 7 schwed. Meilen in südwestlicher Richtung von Stockholm in der Nähe des Stationshofes Stora

Åby auf dem Wege nach Nyköping liegt) ein Meteor beobachtete, welches mit sehr starkem, blaſsblauem Scheine sich bogenförmig von Süden gegen Norden bewegte. Seine Fahrt machte, so äuſsert sich der Briefschreiber, daſs ihm ein Lichtstreifen folgte; aber seine Schnelligkeit schien sich doch bei Weitem nicht mit der einer gewöhnlichen Sternschnuppe vergleichen zu lassen. Etwa 5 Minuten später hörten mehre Personen einen Knall in nördlicher Richtung und fühlten dabei auch eine Erderschütterung.

Der Augenzeugen bei dem Herabfallen der Steine waren sehr viele. Ein Mann, welcher eben auf der Mälarbucht Lårsta-Viken fischte, sah, als der Knall aufgehört hatte, einen Stein von mittlerer Gröſse mit einer beinahe verticalen Bahn dicht bei sich herabfallen und, nachdem er in dem Eise ein 3 bis 4 Zoll tiefes Loch gebildet hatte, abprallen und einige Klafter in südlicher Richtung hinrollen. Der Fischer nahm keinen Anstand, den Stein sogleich aufzunehmen. Dieser war so warm, als ob er an einem warmen Sommertage der Sonnenhitze ausgesetzt gewesen wäre. Ein Knecht, der sich eben im Kirchspiel Fitja aufhielt, berichtete, daſs er zuerst 5 Knalle, stärker als der Donner und darauf ein Zischen in der Luft gehört, welches 15 Minuten dauerte und von Norden gegen Süden ging. Darauf sah er einen Stein in den Schnee herabfallen. Dieser wurde an dem darunter befindlichen Eise in drei Stücke zerschlagen, war aber noch nicht ganz kalt, als er ihn aufnahm. Eine ältere Frauensperson von dem Pfarrhofe Fitja glaubte zuerst, daſs der Ruſs brannte, darauf daſs es donnerte, sie ging dann aus dem Hause und hörte nun ein Zischen gleich dem von glühendem Eisen in Wasser, das von Norden zu kommen schien. Dieses hielt 15 Minuten an. Darauf sah sie einen Stein, der »gleichsam herabgetanzt kam.« Dieser ging dicht über der Erde schräge hin, schien, wie es aussah; von Süden zu kommen, und fiel 3 bis 4 Klafter von ihr entfernt herab, prallte etwa eine Elle hoch von der Erde ab, wurde aber nicht zerschlagen. Eine andere Per-

son hörte deutlich, wie etwas in der Luft über ihrem Kopfe von SW gegen NO hinstrich.

Bei Weitem gröfser war gleichwohl die Anzahl der Steine, die von den Landleuten aufgesammelt und gröfstentheils von der Universität in Upsala und von der mineralogischen Abtheilung des Reichsmuseums in Stockholm angekauft wurden. Diese waren zerstreut über die Kirchspiele Häggeby, Oefver Gran, Kulla, Fitja, Holm, Giresta, Gryta und Balingsta, über ein ziemlich bedeutendes ovales Terrain von einer Breite von 5 und einer Länge von fast 16 Kilometer in der Richtung von NW gegen SO. Den Centralpunkt des Falles bildete ziemlich genau das Gut Hessle, daher wir denselben auch nach diesem Orte benannt haben. Obgleich die Consistenz der Steine sehr oft so gering war, dafs ein Stein ohne Schwierigkeit zerschlagen werden konnte, wenn er mit der Hand hart auf den Fufsboden oder die gefrorne Erde geworfen wurde, so waren doch fast die sämmtlichen aufgesammelten Steine ganz ungetheilt, oft genug ohne das allergeringste Merkzeichen von dem Stofse, und so viel ich erfahren konnte, hatte kein einziger von den bisweilen fast 2 Pfd. schweren Steinen, welche auf das Eis in dem Lårsta-Viken herabfielen, dasselbe durchbrochen, obgleich dieses Eis an dem Neujahrstage kaum eine gröfsere Dicke als einige wenige Zoll gehabt haben dürfte. Alles bestätigt daher die Aussage der Augenzeugen über die merkwürdig geringe Fallschnelligkeit.

Aus der dem schwedischen Original dieser Abhandlung hinzugefügten Karte über den Fall ersieht man, dafs die sämmtlichen gröfseren Steine (die gröfsten wogen 1791 und 1376 Grm., die kleinsten nur 0,1 Grm. und darunter) mehr nördlich, die kleineren dagegen mehr südlich in der Gegend von Arnö gefallen sind, — ein Umstand, der unumstöfslich beweist, dafs die Wurfrichtung von SO gegen NW gegangen ist oder genauer von S. 30° O. gegen N. 30° W.

Wie die folgende Beschreibung und Analyse der aufgelesenen Steine zeigt, unterscheiden diese sich in nichts von der gewöhnlichsten Art der Meteorsteine; sie sind z. B.

dermafsen zum Verwechseln den Meteorsteinen von Aussun und Clarac (9. Dec. 1858) ähnlich, dafs es ganz unmöglich ist, nach dem äufseren Aussehen die Steine dieser Fälle von einander zu unterscheiden. In einer Hinsicht steht indefs der Hesslefall ganz allein da unter den bisher beobachteten Meteorsteinfällen und liefert wichtige neue Aufklärungen über diese zu einem Einblick in die Verhältnisse des Weltalls so aufserordentlich interessanten Phänomene.

Als nämlich der Assistent an der mineralog. Abtheilung des Reichsmuseums in Stockholm, Hr. Lindström, zur Einsammlung von Meteorsteinen das aus Mälarinseln bestehende Kirchspiel Arnö besuchte, bedauerten einige von den Landleuten, die Hr. Lindström durch Versprechen hoher Preise zu eifrigerem Nachsuchen anzuspornen suchte, dafs viele von den auf dem Eise in der Gegend von Arnö gefundenen Steinen in kurzer Zeit zu einem schwarzen oder schwarzbraunen Pulver zerfallen wären, welches mit dem Schneewasser eine dem Kaffeesatz ähnliche Masse bildete. Ein gleichartiges Pulver kam auch auf dem Eise vor, am häufigsten in Hafslaviken; es bildete handgrofse Flocken, die auf dem Thauwasser als ein so leichter Schaum schwammen, dafs er nicht mit den Fingern erfafst werden konnte, sondern geschöpft und geseiht werden mufste, um in Verwahr genommen werden zu können. Ich gab mir natürlich sogleich alle mögliche Mühe, Proben von diesem Pulver anzuschaffen; doch dieses wurde anfänglich durch den kurz darauf eintreffenden Schneefall unmöglich gemacht. Erst später, da der Schnee wieder gröfstentheils geschmolzen war, gelang es dem Hrn. Lindström, von einem Bauerknaben eine Probe davon zu erhalten; die leider allzu gering war zu einer vollständigen chemischen Untersuchung, aber doch hinreichend, um den meteorischen Ursprung derselben zu zeigen und die Hauptzüge ihrer Zusammensetzung zu constatiren.

Dieses Pulver war an Farbe schwarz mit einem unbedeutenden Uebergange ins Braune und zeigte sich vor dem

Mikroskop gebildet aus kleinen, runden, zusammengewachsenen Körnern. Es enthielt einige mittelst des Magnets ausziehbare Partikel, bei der Erhitzung verglimmend mit Hinterlassung einer rothbraunen Asche. Erhitzt in verschlossener Röhre gab es eine geringe Quantität von einem braunen, flüssigen Destillationsproducte. Unter dem Trocknen bei 110° verlor es 4,3 Proc. Wasser, und enthielt darauf, nach einer in Folge der geringen Quantität des Materials, welches zu der Analyse verwendet werden konnte, nur approximativen Analyse:

		Atomverhältnisse [2]).
Kohle	51,6 [1])	8,600
Wasserstoff	3,8	3,800
Sauerstoff	15,7	1,962
Kieselsäure	16,7	0,371
Eisenoxydul	8,4	0,233
Magnesia	1,5	0,075
Kalk	0,8	0,029
Natron und Spur von Lithion (Verlust) [3])	1,5	0,048
	100.	

Infolge des geringen Materials, welches zu der Analyse verwendet war, ist dieselbe allzu unsicher, um einer zuverlässigen chemischen Berechnung zu Grunde gelegt werden zu können. Die Asche scheint zusammengesetzt zu seyn nach der Formel:

$$(\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Na}, \dot{Li})\ \dddot{Si},$$

1) Ich bewerkstelligte die Analyse auf gewöhnliche Weise durch die Verbrennung des Stoffes in Sauerstoffgas und die Auffangung des Wassers und der Kohlensäure mittelst Chlorcalcium und Kalihydrat. Aus dem Verluste wurde die Menge des Sauerstoffgases berechnet, von welchem doch wahrscheinlich der gröfsere Theil mit Wasserstoff zu Wasser vereinigt gewesen war.

2) Der in der Analyse angegebene Procentgehalt, dividirt mit dem Atomgewicht. Die Kieselsäure ist hier angenommen als zusammengesetst nach der Formel Si O_3.

3) Nach der Untersuchung mit dem Spectralapparat vom Professor A. J. Ångström.

der verbrennbare Theil des Stoffes nach der:

$$n . C_9 H_4 O_2.$$

Die kleinen Meteorsteine (die kleinsten wogen nur 0,07 Grm.), welche in derselben Gegend, wie das Kohlenpulver, fielen, sind im Allgemeinen ganz abgerundet und an allen Seiten von einer schwarzen, matten, oft gleichsam schwammähnlichen Kruste umgeben. Bisweilen sind sie gleichwohl mehr scharfkantig, umgeben von einer dünneren, weniger vollständigen und augenscheinlich später gebildeten Kruste, bisweilen zerbrochen, so dafs eine frische Bruchfläche sichtbar wird, welche doch hier und dort gleichsam rauchig ist und überdiefs gegen die schwarze Kruste hin von einer etwas eingebogenen schwarzen Kante umgeben wird. Auch diese Bruchfläche ist also deutlich vor dem Herabfallen des Steines gebildet. Die Eisenpartikel, welche sich auf der Oberfläche der kleinen Steine zeigen, sind im Allgemeinen ganz blank und unoxydirt, was anzudeuten scheint, dafs der Stein in einer reducirenden Atmosphäre erhitzt gewesen ist. Ich wäre sogar sehr geneigt zu der Annahme, dafs die schwarze Farbe, welche die Kruste der Meteorsteine auszeichnet, direct verursacht wird von einem schwarzen Kohlenpigment, welches herrührt von dem Kohlenpulver, das wahrscheinlich die Meteoriten begleitet, und das infolge seiner Verbrennung das durch directes Glühen des Meteoriten selbst unerklärliche Feuerphänomen veranlafst, von welchem die hierher gehörenden Erscheinungen gewöhnlich begleitet sind. Direct ist es mir gleichwohl nicht gelungen dieses darzulegen, obgleich sowohl Lindström's Untersuchungen der Hauptmasse, als auch die meinigen des nach Abtreibung mit Fluorwasserstoffschwefelsäure zurückgebliebenen Restes gezeigt haben, dafs die Meteorsteine selbst Spuren von Kohle und vermuthlich auch von Kohlenwasserstoffen enthalten. Möglich ist es, dafs ein ähnliches Pulver oft, vielleicht immer, die Meteoriten begleitet, obgleich es häufig vor dem Herabfallen verbrennt und auch sonst nur in dem Falle bemerkbar werden kann, dafs der Meteoritenfall auf schneebedeckter Erde stattfindet.

Auch die gröfseren Meteoriten waren, wie oben erwähnt wurde, meistens ganz und von dem Falle unbeschädigt, und in solchem Falle an allen Seiten mit einer mehr oder weniger vollständigen, an Beschaffenheit sehr abwechselnden Kruste bedeckt. An vielen Steinen konnte man deutlich vier verschiedene Arten davon unterscheiden, welche durch ihr Aeufseres deutlich zu erkennen gaben, dafs sie sich nach mehren verschiedenen successiven Explosionen gebildet hatten. Die älteste, zuerst gebildete Kruste ist dick, matt und bedeckt die abgerundetsten Theile der Steine. Darauf kommen neue Bruchflächen mit schärferen Kanten und einer schwarzen, doch weniger dicken Kruste, so Bruchflächen, nur bedeckt mit einem dünnen, braunen, glänzenden Häutchen, und zuletzt Bruchflächen, bei denen die graue Grundmasse mit ihren verschiedenen Bestandtheilen deutlich zu unterscheiden ist, obgleich ihre grauweifse Farbe hier schwach gleichsam mit eingeschmolzenem Rufs bedeckt ist und die eingesprengten Kugeln mit einer dünnen, durchsichtigen Glasur bedeckt sind. Wie bei den kleineren Steinen ist die ältere Bruchfläche oft über die neue herabgekrämpt, bisweilen so vollständig, dafs für dieselbe nur ein unbedeutender, abgerundeter, eingesenkter Fleck übrig ist. Vielleicht waren hier zwei Steine auf ihrer Bahn in der Erdatmosphäre in directer Berührung mit einander gewesen und hatten dadurch an der Berührungsstelle einander vor der Einwirkung der Wärme geschützt. Wenn ein Stein mit frischer Bruchfläche angetroffen wurde, so fand man oft in seiner unmittelbaren Nähe das fehlende Fragment, wodurch bewiesen wird, dafs ganz frische, in der Luft gebildete Bruchflächen nicht vorgekommen sind, und dafs darum eine Zersprengung des nur wenig erwärmten Meteoriten nicht unmittelbar vor dem Falle stattgefunden hat. Vermuthlich fand die Erhitzung, durch welche die schwarze Kruste gebildet wurde, in den wenigen Augenblicken statt, da der Meteorit mit kosmischer Schnelligkeit die oberen Schichten der Erdatmosphäre durchflog und infolge dieser hnelligkeit eine im Vergleich mit dem Meteoriten bedeu-

tende Masse verdichteter und dadurch auch stark erhitzter Luft gleichsam mit sich schleppte. Diese Erhitzung ist augenscheinlich sehr stark gewesen, da die Eisenoxydul-Talk-Silicate geschmolzen sind; aber sie hat so kurze Zeit angehalten, dafs die Wärme sich nicht bis in das Innere des Steines hat fortpflanzen können, und sie hat in demselben Augenblicke aufgehört, da die Schnelligkeit so weit abnahm, dafs die verdichtete Luft sich wieder ausdehnen konnte, wodurch Wärme gebunden und Kälte erzeugt wurde. Wie man leicht einsieht, sind hier die Ursachen der Wärme- und Kältebildung ganz analog [1]).

Die Meteorsteine von verschiedenen Theilen des Hesslefalles gleichen einander in Ansehung der Beschaffenheit der Steinmasse völlig. Sie sind an der Oberfläche schwarz, inwendig hellgrau und so porös, dafs sie an der Zunge haften und augenblicklich das Wasser einsaugen, welches auf die frische Bruchfläche gegossen wird. Man kann daraus schliefsen, dafs die Steine nicht geschmolzen waren, *wie* Laplace's

1) Ueberhaupt dürfte die Quantität von verdichteter Luft, welche den Meteorstein begleitet oder richtiger mit ihm fortgeschleppt wird, während des ersten Theiles seiner Bahn in der Erdatmosphäre sehr bedeutend seyn, so dafs sie an Masse vielleicht die des Meteorsteines selbst übertrifft; und die Kraft des Widerstandes, die selbst eine sehr verdünnte Atmosphäre gegen einen in derselben mit kosmischer Schnelligkeit hineilenden Körper ausübt, dürfte bedeutend gröfser seyn, als man sich im Allgemeinen vorstellt — ein Umstand, der eine unmittelbare Folge der geringen Fähigkeit der Luft ist, vor einem Körper mit hinlänglicher Schnelligkeit der Bewegung ausweichen zu können. Einige Experimente die in den letzten Jahren zu Stockholm mit den neuen Sprengstoffen, Nitroglycerin und Dynamit, angestellt worden sind, beweisen dieses auf eine sehr schlagende Weise. Wenn man z. B. einen auf eine Felsenplatte lose hingelegten Dynamithaufen auf gewöhnliche Weise anzündet, so verbrennt derselbe langsam ohne Explosion. Wenn man denselben aber mit einem passenden Knallhütchen anzündet, so dafs der ganze explosive Theil der Dynamitmasse auf einmal in Gas verwandelt wird, so tritt nicht allein eine starke Explosion ein, sondern die unterliegende Felsenplatte wird sogar zersplittert und zermalmt, obgleich die gebildeten Gase von dem auf dem Steine lose liegenden Dynamit nur von der atmosphärischen Luft an dem Entweichen gehindert werden.

Theorie fordert, sondern dafs sie sich durch Aggregation im Weltall gebildet haben.

Die Hauptmasse besteht theils aus runden, oft beinahe mikroskopischen, bisweilen aber bis 2^{mm} grofsen Silicatkugeln, theils aus den unregelmäfsigen, zackigen, silberglänzenden Metallkörnern, die auf der Oberfläche mit einem weifsgrauen Pulver so bedeckt sind, dafs sie bei dem ersten Blick auf einem frischen Bruch kaum bemerkt werden. Die Kugeln und Metallkörner sind verbunden mit einer weifsgrauen, lose zusammenhängenden und porösen Masse, die sich bei dem Zermalmen des Steines leicht abscheiden läfst, und gebildet ist theils von einem Silicat, das sich in der Zusammensetzung wenig von den Kugeln unterscheidet, theils von eingesprengten Partikeln von Schwefeleisen, Nickeleisen und Phosphor-Nickeleisen. Steine, die eine Zeit lang der Einwirkung einer feuchten Luft ausgesetzt waren, sind aufserdem auf der Bruchfläche bedeckt mit Rostflecken, die vermuthlich von der Oxydirung des Schwefel- oder Nickeleisens herrühren.

Folgende Analysen sind in meinem Laboratorium an Meteorsteinen von Hessle ausgeführt worden.

1. *Analyse des Steines im Ganzen.* *a.* G. Lindström[1]). Analyse eines Steinfragmentes, ursprünglich 4,09 Grm. schwer, niedergefallen in der Nähe von Hessle, *b.* und *c.* Analysen von A. E. Nordenskjöld; *b.* eines ganzen Meteorsteines, niedergefallen auf das Eis zwischen Arnö und Hessle, wiegend 1,603 Grm.; *c.* eines ganzen Meteorsteines von Arnö, wiegend 0,64 Grm.

1) Die näheren Einzelheiten von Lindström's mit äufserster Genauigkeit ausgeführten Analysen sind angegeben in einem in *K. Vetenskaps. Akademiens Oefversigt* i. J. 1869 aufgenommenen Aufsatze »*Kemisk undersökning af meteorstenarne från Hessle af G. Lindström*«.

	a.	b.	c.
Kieselsäure	36,83	36,75	37,08
Eisenoxydul	10,85	13,36	13,49
Talkerde	23,21	26,06	24,06
Manganoxydul	0,42	—	— [1]
Kalkerde	1,80	1,50	2,66
Thonerde	2,38	2,00	1,11
Chromoxyd	0,07	—	—
Natron [2]	0,94	1,03 [3]	2,11 [3]
Eisen	20,08	16,42	16,29
Nickel	2,15	1,98	2,33
Kobalt	0,02	geringe Spur	Spur
Phosphor	0,15	geringe Spur	geringe Spur
Schwefel	1,88	0,37	geringe Spur
Zinnoxyd und Kupferoxyd	0,02	0,01	0,02
Kohlenstoff	Spur	Ungelöster chromhaltiger Rest [4] 0,52	0,85
Chlor	0,04	—	—
	100,84	100,00	100,00.

2. *Das Silicat in oben angeführten Stein, Analyse von G. Lindström. a.* des bei vorhergegangener Analyse erhaltenen Silicats nach der Auflösung des Nickeleisens durch 36stündige Digestion mit Quecksilberchlorid. *b.* des Silicats nach sorgfältiger mechanischer Ausscheidung der mit dem Magnete ausziehbaren Theile.

1) Diese kleinen Steine enthielten kaum erwähnenswerthe Spuren von Mangan.

2) Nach spectralanalytischer Untersuchung von Hrn. Ångström mit Spuren von Lithion und möglicher Weise auch von Kali.

3) Verlust.

4) Nach Abtreibung der Kieselsäure durch Fluorwasserstoff. Enthält eben Spuren von Kohlenstoff.

	a.	b.
Kieselsäure	48,21	50,97
Eisenoxydul	14,16	12,59
Talkerde	30,38	28,74
Manganoxydul	0,55	—
Kalkerde	2,36	2,88
Thonerde	3,11	3,04
Natron	1,23	1,55
Nickeloxydul	—	0,10
	100.	99,87.

3. *Analyse des Nickeleisens.* *a.* Analyse von Lindström. Das in Quecksilberchlorid lösbare Nickeleisen aus der Analyse 1 (Hesslestein) nach Abzug des Eisens, welches erforderlich ist, um mit dem Schwefel (1,88 Proc.) Schwefeleisen (FeS) zu bilden. *b.* und *c.* Analysen von A. E. Nordenskjöld von Nickeleisen, ausgelöst mit kaltem Quecksilberchlorid; *b* von dem 1,603 Grm. schweren, auf das Eis zwischen Arnö und Hessle herabgefallenen Meteorsteine; *c.* von dem 0,64 Grm. schweren, auf Arnö niedergefallenen Meteorsteine.

	a.	b.	c.
Eisen	88,23	88,85	87,29
Nickel	11,34	11,15	12,51
Kobalt	0,11	Spur	Spur
Phosphor	0,32	—	— [1])
	100	100	100.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur werden sogar gröfsere Körner des Nickeleisens schnell und unter Erwärmung in Quecksilberchlorid gelöst. Die auf solche Weise erhaltene Lösung enthielt keine Spur von Phosphorsäure. Diese Steine sind von weit von einander belegenen Theilen des Fallraums, und die Beständigkeit der in dieselben eingehenden Nickellegirung, entsprechend Fe_8Ni, ist sehr merkwürdig. Die Eisenkörner bilden gleichwohl wahrscheinlich keine einfache Legirung, sondern, wie Aetzen mit Säuren andeutet,

1) Eine Spur von Phosphor liefs sich hier kaum entdecken.

eine Mischung von verschiedenen Legirungen. Deutliche Widmannstätten'schen Figuren zeigen die Körner nach Schleifen und Aetzen nicht.

4. Analyse des nach langer Digestion mit concentrirter warmer Salzsäure lösbaren Theiles des Silicates in dem Meteorsteine von Hessle nach Abzug des Schwefeleisens (Fe S.), von G. Lindström.

		Atomverhältnisse [1])
Kieselsäure	41,40	0,920
Eisenoxydul	17,13	0,476
Nickeloxydul	0,21	0,006
Talkerde	38,72	1,936
Kalkerde	1,57	0,056
Natron	0,63	0,020
Thonerde	0,06	—
Zinnoxyd	Spur	—
Phosphor	Spur	—
	99,72.	

Der in Säure lösbare Theil des Silicats betrug nach Versuchen von

G. Lindström		48,67	Proc. der Silicatmasse
F. A. Fredholm	I.	50,59	
»	II.	49,50	
»	III.	51,88	

Trotz der unerwartet nahen Uebereinstimmung dieser Zahlen giebt doch die Analyse keine einfache Formel. Wahrscheinlich bildet das Gelöste eine Mischung von Olivin und Shepardit mit etwas Labrador.

5. Analyse des in Salzsäure unlösbaren Theiles in dem Meteorsteine von Hessle mit Abzug von 1,90 Proc. in Fluorwasserstoff unlösbaren chromhaltigem Rest von G. Lindström.

1) D. h. die in der Analyse erhaltene Procentzahl dividirt mit dem Atomgewicht.

		Atomverhältnisse
Kieselsäure	60,06	1,335
Eisenoxydul	8,29	0,230
Talkerde	19,28	0,964
Thonerde	5,86 [1])	0,114
Kalkerde	4,10	0,146
Natron	2,41	0,078.
	100,00	

6. A. E. Nordenskjöld. *Analyse der Kugeln*, welche die Hauptmasse des Meteorsteines von Balingsta bilden, mit Abzug des eingemischten mit Quecksilberchlorid gelösten Nickeleisens und Schwefeleisens. Eine auf der Oberfläche geschliffene und polirte Stufe zeigte gleichwohl, dafs diese scheinbar gleichartigen Kugeln an Farbe bedeutend variirend waren, von Braungelb zu beinahe Schwarz.

		Atomverhältnisse
Kieselsäure	47,55	1,057
Eisenoxydul	17,09	0,474
Talkerde	29,22	1,461
Kalkerde	1,86	0,066
Nickeloxyd	Spur	—
Manganoxydul	Spur	—
Thonerde	2,41	0,047
Natron	0,47	0,015
Ungelöster chromhaltiger Rückstand	0,52	—
	99,12	

7. A. E. Nordenskjöld. Analyse des nach der Zermalmung des Steines zwischen den Fingern und Seihen durch ein dichtes Tuch erhaltene Pulver von dem Meteorsteine von Balingsta. Alle mit dem Magnete ausziehbaren Partikel sind zuvor sorgfältig entfernt und das rückständige Schwefeleisen (2,4 Proc.) von dem Resultat der Analyse (als Fe S) abgerechnet.

1) Mit Spuren von Chromoxyd.

			Atomverhältnisse	
	a	*b*	*a*	*b*
Kieselsäure	44,24	44,23	0,983	0,983
Eisenoxydul	15,42	17,11	0,428	0,475
Talkerde	31,19	29,84	1,559	1,492
Kalkerde	2,30	2,06	0,082	0,074
Thonerde	3,48	3,60	0,068	0,070
Natron	1,45	1,96 [1])	0,047	0,063
Nickel	Spur	Spur	—	—
Ungelöster Rückstand (C̈ m. m.)	1,68	1,20	—	—
	99,76	100,00.		

Bei der Analyse *b* wurde das Gelöste und Ungelöste besonders bestimmt.

	1. Das Ungelöste 42,8 Proc.	2. Das Gelöste [2]) 56,2 Proc.	Atomverhältnisse 1.	2.
Kieselsäure	57,54	33,92	1,279	0,754
Eisenoxydul	10,19	22,50	0,283	0,625
Talkerde	21,13	36,61	1,056	1,830
Kalkerde	2,92	1,40	0,104	0,050
Thonerde	2,92	4,12	0,047	0,080
Nickel	—	Spur	—	—
Ungelöst	2,74	Spur	—	—
Verlust (Alkali)	2,56	1,45	0,083	0,047
	100,00	100,00.		

Da die Hessle-Arnö-Meteoriten äufserst porös sind, so begegnet die Bestimmung ihres specifischen Gewichtes verschiedenen Schwierigkeiten. Dasselbe mufs überdiefs mit der Menge des Nickeleisens bedeutend variiren. Bei den nachstehenden Bestimmungen ist bei dem Wägen im Wasser oder Alkohol die Luft in den Poren mit äufserster Sorgfalt entfernt, und dem zufolge fällt das specifische Gewicht auch etwas gröfser aus, als bei älteren Bestimmungen der Schwere gleichartiger Meteoriten.

1) Verlust.

2) Nach Abzug von 2,4 Proc. Schwefeleisen.

Ich erhielt das specifische Gewicht von neun kleinen ganzen Meteorsteinen von Arnö, die zusammen nur 4,3 Grm. wogen . . . . = 3,736

Lindström erhielt das specifische Gewicht von:

einem ganzen Stein, 16,74 Grm. schwer, in Wasser gewogen . . . . = 3,697

einem ganzen Stein, 4,2115 Grm. schwer, in Alkohol gewogen . . . . = 3,671

Fragmenten ohne schwarze Kruste, in Wasser gewogen . . . . = 4,048

Fragmenten ohne schwarze Kruste, in Alkohol gewogen . . . . = 4,004.

Bei dem Versuche, nach den oben angeführten Untersuchungen die verschiedenen kieselsauren Salze zu entwickeln, aus denen die Silicatmasse gebildet ist, stöfst man auf dieselben Schwierigkeiten, wie bei den vorhergehenden Analysen.

In dem Hessle-Arnö-Steine ist das Verhältnifs zwischen Sauerstoff- und Basis-Aequivalenten im Steine im Ganzen nahe an = 2. Wie bekannt, findet man dasselbe Verhältnifs bei einer Menge von Chondriten, was um so bemerkenswerther ist, als das darin eingehende Nickeleisen sowohl in der Zusammensetzung als in der Menge äufserst abweicht: z. B. der Meteorstein

							Atome $\dot{Si} : (\dot{R} + \dot{R})$
von	Honolulu	1825	Sept.	14,	$10^h,5$	V. M.	1 : 2,151
»	Utrecht	1843	Juni	2,	8^h	N. M.	1 : 2,005
»	Borkhut	1852	Oct.	13,	3^h	N. M.	1 : 1,962
»	Montrejau	1858	Dec.	9,	$7^h,5$	V. M.	1 : 2,145
»	Nerft	1864	Aug.	12,	$4^h,7$	V. V.	1 : 2,192
»	Pultusk	1868	Jan.	30,	7^h	N. M.	1 : 1,990
»	Hessle	1869	Jan.	1,	$0^h,5$	N. M.	1 : 1,995
»	Krähenberg	1869	Mai	5,	6^h	N. M.	1 : 2,072.

Hieher gehören auch die nur unvollständig analysirten Meteoriten von Eichstadt, Timochin u. a. m.

Da man kein Mineral von der Formel $\dot{R}^2 \dddot{Si}$ kennt, so dürfte die Annahme, dafs ein solcher Stoff in diesen Meteorsteinen enthalten sey, gewagt seyn, auch wird derselben gewissermafsen widersprochen durch das Verhalten des Stoffes bei der Lösung in Salzsäure, sowie durch die Zusammensetzung der Kugeln und des grauen Bindemittels, ihr verschiedenes Aussehen u. a. m. Die Analysen derselben ergeben folgende Atomverhältnisse:

	At. $\dddot{Si}$: At. $(\dot{R} + \dddot{R})$
Die Kugeln	1 : 1,952
Das graue Bindemittel	1 : 2,218,

welche, wenn man nicht annehmen darf, dafs der Ueberschufs von Basen in dem grauen Bindemittel auf mechanisch eingemengtem Eisen beruht, beweist, dafs ein an Kieselsauerstoff reicheres Silicat in den Kugeln, ein weniger reiches dagegen in dem grauen Pulver enthalten ist.

Fürs erste dürfte daher am gerathensten seyn, bei vom Rath's Annahme stehen zu bleiben, dafs die Hauptmasse in den Chondroditen bestehen sollte aus einer (*nach gleichen Aequivalenten geschehenen*) Mischung von Olivin $\dot{R}^3 \dddot{Si}$ und Shepardit $\dot{R} \dddot{Si}$ oder, falls man die Anwesenheit dieser letzterwähnten Species läugnet, von $\dot{R}^3 \dddot{Si}$ und $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$. Nimmt man aufserdem an, dafs das thonerdehaltige Silicat hauptsächlich aus Labrador bestehe, so würde die normale Chondroditmischung seyn:

$$(\dot{R}^3 \dddot{Si}) + (\dot{R} \dddot{Si}) + x [\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al} \dddot{Si}],$$

welche enthält:

Aequivalente Basis	$4 + 4x$
Aequivalente Kieselsäure	$2 + 2x$,

d. h. unabhängig von der eingemischten Labradormenge halb so viel Aequivalente Kieselsäure als Basis.

Bei der Behandlung mit Salzsäure wird der Olivin mehr oder weniger vollständig zerlegt, der Labrador theilweise und der Shepardit oder Augit, wenigstens bei einer nicht allzu gründlicher Behandlung, wenig.

Nach der vorstehenden Untersuchung würde also der Hessle-Arnö-Meteorstein bestehen aus:

etwa 20 Proc. *Nickeleisen* (Fe^8 Ni, *Chamoisit*), etwas *Phosphornickeleisen* (*Schreibersit*), weniger als einem Procent von einem chromhaltigen Mineral (Chromeisen?);

einer wechselnden Menge Schwefeleisen (Fe S, Troilit).

Spuren von Kohle, vermuthlich wasserstoffhaltig und mechanisch eingemengt,

Spuren von in Wasser lösbaren Salzen,

etwa 10 Proc. *Labrador* oder *Anorthit*

» 37 » *Olivin* [1]
» 23 » *Shepardit*
} Nicht mit dem Auge erkennbar und vielleicht mit einander vereinigt zu

$$\dot{R}^3 \dddot{S} + \dot{R} \dddot{Si} = \dot{R}^2 \dddot{Si}.$$

Aufserdem ist derselbe auf seiner Bahn in dem Weltenraume begleitet gewesen von einer kohlenhaltigen Substanz, die wahrscheinlich bedeutend an Kohlenwasserstoff, sowie Spuren von magnetischen Partikeln enthalten und beim Verbrennen eine Asche hinterlassen hat, deren Zusammensetzung, sofern man aus der infolge des fehlenden Materiales unvollständigen Analysen urtheilen kann, der Formel entspricht:

$$(\dot{Na}, \dot{Li}, \dot{Fe}, \dot{Mg}, \dot{Ca})\, \dddot{Si}.$$

1) Mit dem Auge kann man in diesen Meteorsteinen das sonst leicht erkennbare Mineral Olivin nicht unterscheiden.

III. *Ueber eine neue Art stereoskopischer Wahrnehmung; von J. B. Listing.*

(Aus d. Nachrichten von d. K. Götting. Gesell. d. Wiss.; vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Bei gelegentlichen Versuchen betreffend das von den Physiologen mit meinem Namen belegte Gesetz der Mechanik des Auges [1]) befand ich mich nicht selten in dem gewisser-

1) Seit dem Bekanntwerden des sog. Listing'schen Gesetzes im Jahr 1853 ist dasselbe bis in die neueste Zeit Gegenstand der vielseitigsten Untersuchungen geworden. Hinsichtlich der dabei zum Theil hervorgetretenen Controversen sey mir hier die gelegentliche Bemerkung gestattet, daſs ich das fragliche Gesetz nur als das Fundament des äuſseren Mechanismus des menschlichen Sehapparates betrachte, als den in erster Approximation sicheren Leitfaden bei der Erörterung der bunten Mannigfaltigkeit vielfach verschiedener Vorkommnisse in der Orientirung des Augapfels bei uniocularem und binocularem Sehen Wäre es gestattet, Kleines mit Groſsem zu vergleichen, so dürfte ich daran erinnern, daſs in der Astronomie die Kepler'schen Gesetze die unbestrittenen Grundregeln für die Bewegungen im Sonnensystem bilden, wenngleich bekanntermaaſsen kein Planet oder Comet, kein Satellit sich genau in dem von dem ersten Kepler'schen Gesetze geforderten Kegelschnitt bewegt, keiner die Schritte genau vollführt, die ihm das zweite Gesetz vorzeichnet. Dort wie hier treten Modificationen hinzu — im astronomischen Falle die sog. Störungen —, welche den Fundamentalsatz nicht in Frage stellen, sondern selbst nur auf seiner Unterlage ihrem Causalnexus nach genauer durchforscht und erkannt werden können. Ich selbst bin mir über dieses hier angedeutete Verhältniſs des Fundamentalgesetzes und der mannichfachen erst neuerdings von vielen ausgezeichneten Forschern genauerer Erörterung unterworfenen Modificationen (oder, wie sie vielfach genannt werden, Abweichungen vom L. Gesetz) in dem Grade klar gewesen, welchen ich für erforderlich erachtete, auch bei noch unvollendeter Feststellung aller einschlägigen Details, den Satz öffentlich auszusprechen. Noch will ich bemerken, daſs meine eigenen Untersuchungen, bei welchen ich der Methode der Nachbilder meist den Vorzug vor den übrigen gebe, wegen der Anstrengung, die diese Methode erheischt, und wegen der Geschmeidigkeit der einzelnen Muskelgruppen bei auſsergewöhnlicher Gymnastik des Auges (und gerade hierin lag beiläufig die Hauptveranlassung der neuen Art von Wahrnehmung, welche den Gegenstand der grgenwärtigen Mittheilung bildet) nur sehr

maafsen anomalen ophthalmologischen Zustande, bei welchem die Augenaxen nicht in Einer durch die Augencentra gelegten Ebene liegen und wobei die durch Veränderung des Convergenzwinkels der Augenaxen erzeugten Doppelbilder einfacher Objecte nicht zur Deckung kommen, sondern sich das eine über dem anderen hinwegbewegt. Diese Anomalie kann in Folge vielfach gepflogener Augengymnastik in geringem Grade durch Willkür herbeigeführt oder, wenn eingetreten, willkürlich eine kurze Zeit lang unterhalten werden, tritt aber eben in Folge solcher Uebungen mitunter, wiewohl meist vorübergehend, unwillkürlich ein. Ein solcher vorübergehender unwillkürlicher Zustand führte mich unlängst zu einer zufälligen Wahrnehmung, die mir anfangs ebenso überraschend als unerklärlich war, unerklärlich, so lange mir der Zusammenhang der Erscheinung mit jener zur Zeit unbewusten disjunctiven Stellung meiner Augenaxen noch unbekannt war.

Es stehen aber mehrfache Mittel zu Gebote, den binocularen Doppelbildern unter normaler Augenaxen - Verfassung, bei welcher beide optischen Axen stets in Einer Ebene liegen, eine gegenseitige Verschiebung in einer zur Axenebene senkrechten Richtung nach Belieben zu ertheilen. Das kunstloseste, freilich auch das roheste und in seinem Erfolg unsicherste Mittel ist die mechanische Verschiebung eines Augapfels mittelst des am unteren Augenlied applicirten Fingers, wodurch es gelingt, die Axe des so behandelten Auges aus der fraglichen Ebene gleichsam herauszuheben. Ohne diesen Eingriff in die wirkliche Stellung der Augenaxen kann den Doppelbildern eine Verschiebung der gedachten Art dadurch ertheilt werden, dafs man einer Brille, gleich-

allmälig der gewünschten Reife entgegengehen. Inmitten der mannichfachen Complicationen, um nicht zu sagen Schwierigkeiten, bei der Untersuchung möchte ich noch bei dieser Gelegenheit auf die Abhängigkeit der sog. Primärstellung von anderen Elementen des binocularen Sehens, wie namentlich der binocularen Parallaxe, aufmerksam machen, indem die präjudicirte Invariabilität der Primärstellung die Erkenntnifs der Modificationen und ihres Verhältnisses zu dem Fundamentalgesetz verdunkelt.

viel ob mit Sammel- oder Hohlgläsern versehen, vor den Augen eine schräge Stellung ertheilt, dafs beide Augen in entgegengesetztem Sinne excentrisch durch die Linsengläser sehen, das eine nahe dem oberen, das andere nahe dem unteren Linsenrande. Noch einfacher und bequemer endlich ist die Anwendung planprismatischer oder keilförmiger Gläser, wie sie gegenwärtig vielfach zu ärztlichen Zwecken auch mit Brillenfassung versehen in Gebrauch kommen, nur so, dafs die durch sie bewirkte Ablenkung nicht *in* der Ebene der Augenaxen liegt, sondern senkrecht auf derselben steht. Ich werde diefs Verfahren der Kürze des Ausdrucks wegen die *Disjunction* nennen.

Die neue Art stereoskopischer Wahrnehmung, eine monogrammatische, beruhend auf der Anwendung nur Eines ebenen Bildes statt wie beim Stereoskop zweier, besteht nun in Folgendem, wobei ich einen einfachen Fall voraufgehen und complicirtere, aber bei ihrer Wahrnehmung überraschende Fälle werde folgen lassen.

Man zeichne auf Papier zwei gleichstarke einander unter einem Winkel von etwa 30 Graden durchkreuzende gerade Linien in Gestalt eines X und orientire die Zeichnung so, dafs die verticale Halbirungslinie des spitzen Winkels in der Medianebene des Beobachters liege, dafs also beide Linien symmetrisch auf beiden Seiten um etwa 15° gegen die Medianebene geneigt stehen. Die Linien können als die beiden Diagonalen eines mit seinen gröfseren Seiten aufrecht oder verticalstehenden Rechtecks betrachtet werden. Wir bezeichnen in Gedanken die obere linke Ecke dieses Rechtecks mit *A*, die obere Rechte mit *B*, die Ecke unten links mit *B'* unten rechts mit *A'*, den Durchschnittspunkt der beiden Diagonalen *AA'*, *BB'* mit *C*, und nennen der Kürze wegen die Linie *AA'* die erste, *BB'* die zweite. Die binoculare Betrachtung dieser einfachen Zeichnung ergiebt nun unter gewohnten Verhältnissen natürlich nur den Eindruck eines in einer Ebene enthaltenen Andreaskreuzes. Dieser Eindruck geht aber sofort in einen stereoskopischen über, sobald wir den Sehaxen, oder deren beiden uniocu-

laren Bildern auf irgend eine der vorhin gedachten Arten den Zustand der Disjunction ertheilen. Ein Beobachter z. B. bewaffnet mit einer Convexbrille wird, indem er die Brille in der Weise schräg stellt, dafs das linke Auge nahe am oberen, das rechte nahe am unteren Rand des Glases hindurch sieht, nicht mehr beide Linien in Einer Ebene, sondern in ungleichen Entfernungen und zwar so wahrnehmen, dafs die erste Linie AA' als die nähere, die zweite BB' als die entferntere erscheint, und dafs sie also aufhören sich in Einem Punkte zu schneiden, dafs vielmehr die eine vor oder über der andern vorbeigeht. Eine Schrägstellung der Brille im entgegengesetzten Sinne, wobei also das linke Brillenglas aufwärts, das rechte abwärts geschoben wird, bewirkt den entgegengesetzten stereoskopischen Effect, läfst somit die zweite Linie näher als die erste erscheinen. Es ist leicht einzusehen, dafs die Effecte entgegengesetzt ausfallen, wenn der Beobachter mit einer Concavbrille operirt.

Zur Erklärung der Erscheinung genügt daran zu erinnern, dafs wenn man eine Doppelzeichnung, wie sie das Stereoskop erfordert, anfertigt, bestehend aus zwei geometrisch gleichen und gleichgerichteten Andreaskreuzen, und die Verbindungslinie ihrer Kreuzpunkte mit der der optischen Mitten beider Stereoskoplinsen, also auch mit der der Augencentra des Beobachters parallel legt, diese Doppelzeichnung keinen stereoskopischen Eindruck erzeugt, dafs ein solcher aber sofort hervortreten mufs — wie auch der wirkliche Versuch zeigt — sabald man durch mäfsige Verschiebung beider Hälften der Zeichnung, ohne Drehung in ihrer Ebene, in verticalem Sinne den Kreuzpunkt der einen Hälfte abwärts oder aufwärts rückt. Der erste der vorhin angenommenen Fälle, wo der Beobachter die Convexbrille links senkt, rechts hebt, entspricht hier einer gegenseitigen Verschiebung beider Bildhälften so, dafs das linke Kreuz gehoben, das rechte gesenkt wird. Da hierdurch aber offenbar eine Verringerung der Entfernung der beiden Linien AA' der Doppelzeichnung, so wie eine Vergröfserung der Entfernung der beiden Linien BB' bewirkt wird, so mufs

nunmehr im binocularen Eindruck wegen Verstärkung der Convergenz der Sehaxen die Linie AA' näher, wegen Verminderung der Convergenz der Sehaxen die Linie BB' entfernter erscheinen. Die im Stereoskop aus der gedachten gegenseitigen Verschiebung beider Hälften einer Doppelzeichnung hervorgehende Wirkung wird ohne Stereoskop monogrammatisch durch die Disjunction der Augenaxen erzielt: der binoculare Effect mufs also physiologisch derselbe seyn.

Hätte man nur eine der beiden Kreuzlinien, z. B. die erste AA' beibehalten, statt der anderen aber eine Verticallinie VV', mit AA' in C unter einem Winkel von etwa 15° sich kreuzend, substituirt, so ist klar, dafs bei binocularer Betrachtung die Disjunction lediglich auf AA', nicht auf VV' stereoskopisch wirken kann. Bei entgegengesetzter Disjunction behält VV' ihre scheinbare Entfernung ungeändert bei, während AA' stereoskopisch vertieft wird, wenn sie vorher über VV' erhöht erschien und umgekehrt. Die Disjunction ertheilt also Verticallinien keinerlei Relief, sondern blofs solchen Linien, welche gegen die verticale, d. i. gegen die mediane Richtung geneigt sind, und zwar nach Maafsgabe des Neigungswinkels, so wie nach Maafsgabe der durch die Disjunction erzeugten linearen Deflexion.

Wir haben die Linien bisher als einfach und gleichförmig, d. h. ohne Auszeichnung einzelner ihrer Punkte, vorausgesetzt. Beim Einfachsehen der zur Deckung gebrachten beiderseitigen Eindrücke sind dieselben ihrer Länge nach verschoben, und ist die Linie auf der Zeichnung gleichförmig und schlicht, so wird sie einfach gesehen, wie grofs auch die Verschiebungsstrecke seyn mag. Um dieses Umstandes willen gewährt das bisher besprochene Kreuz den leichtesten Versuch der disjunctiven Stereoskopie. Die Verschiebung wird aber durch eine Bedingung beschränkt, sobald die Linie mit unterscheidbaren Punkten oder Attributen ausgerüstet wird; es erscheint die verschobene Doppellinie nur alsdann wieder einfach, wenn, wie bei den zu-

erst von Brewster[1]) besprochenen Erscheinungen an Tapetenmustern, die Attribute sich längs der Linie in gleicher Configuration und in gleichen Intervallen wiederholen, und die Verschiebung ein ganzes Intervall oder eine ganze Zahl von Intervallen beträgt. Hiernach ist nun die Fig. 2, Taf. II[2]) verständlich. Die schrägen Kreuzlinien sind hier gar nicht wirklich gezeichnet, sondern nur durch Reihen von Punkten ersetzt, die in geradlinig schräger Richtung in gleichen Intervallen auf einander folgen und zwar so, daſs jede dieser Reihen in gleicher Figur und Stellung dieselben Buchstaben als Attribute der Punkte trägt. Drei dieser Reihen mit den Lettern *G*, *F*, *E* laufen unter einander parallel in der Richtung der vorhin sogenannten ersten Linie *AA'*, die anderen drei unter sich parallelen Reihen mit den Lettern *E' F' G'* entsprechen in der Lage der früheren zweiten Linie *BB'*. Horizontale ausgezogene Linien verbinden je 6 Punkte, von denen gelegentlich zwei an den Kreuzstellen zusammenfallen. Die begleitenden Buchstaben stehen bei den drei ersten Reihen über, bei den andern drei Reihen unter den entsprechenden Punkten. Die Zeichnung stellt also eine Art von Doppelleiter vor, wo bei der unter Anwendung der Disjunction angestellten binocularen Betrachtung, sobald die disjunctive Deflexion eine ganze zwischen zwei nächsten Horizontallinien enthaltene Stufe beträgt, die eine Leiter mit ihren Punkten und Buchstaben stereoskopisch über die andere emporgehoben erscheint. Dieſs Relief wird natürlich verstärkt, wenn die Disjunction sich auf zwei oder mehre Stufen erstreckt. Die Horizontallinien erleichtern dem binocularen Blick die genaue Verschiebung um eine oder mehrere ganze Stufen bei der

1) *Phil. Mag.* XXX. 305.

2) Diese Figur ist diejenige, an welcher — obwohl zu ganz anderem Behuf angefertigt — der oben erwähnte Zufall mich zuerst auf die disjunctive stereoskopische Wahrnehmung führte. Ich habe sie fast ungeändert beibehalten, weil an ihr auch dem Ungeübten der stereoskopische Eindruck bei disjungirten Sehaxen sich verhältniſsmäſsig schnell und oft überraschend aufdrängt.

Disjunction, obwohl diese Linien als solche im stereoskopischen Eindruck ebenso wie beim freien Sehen sich unserm Urtheil über ihre Entfernung entziehen, weil bei ihnen die binoculare Parallaxe, d. h. der Convergenzwinkel der Augenaxen, aufhört eine bestimmte Gröfse zu seyn und somit als Hülfsmittel zur Beurtheilung der Distanz ihren Dienst versagt [1]). Eine genauere Beachtung des Eindrucks, den diese Linien während der disjunctiven Stereoskopie gewähren, zeigt in der That, dafs wir ohne Empfindung des physiologischen Zwanges, der ein so wesentliches Element des stereoskopischen Sehens bildet, lediglich in psychologischer Deutung diese Linien nach Belieben, sey es mit der erhobenen, sey es mit der vertieften Leiter vereint, sey es von beiden getrennt in irgend welcher andern eingebildeten Entfernung können zu sehen glauben.

Die auf umstehender Seite enthaltene Druckschrift in ähnlicher Anordnung zweier Leitern, deren jede in gleichen Intervallen oder Stufen dieselben Worte wiederholt, zeigt den stereoskopischen Eindruck in mehr concreter complicirterer, aber beim Gelingen überraschenderer Gestalt. Die Erleichterung, welche auf Fig. 2 Taf. II die horizontalen Linien boten, um bei der Disjunction die volle Stufe zu erreichen, fällt hier weg. Andererseits geben sich alle kleinen Ungleichheiten, die der gleichförmigste Letternsatz noch übrig läfst, durch kleine Relief-Verschiedenheit kund, wie sie bei dem Worte »der« der zweiten Leiter absichtlich angebracht sind, so dafs bei einer oder überhaupt einer unpaaren Anzahl disjunctiv umfafster Stufen dieses Wörtchen abwechselnd höher oder tiefer als die Nachbarworte zu schweben

1) Es darf hierbei an die bekannte Thatsache erinnert werden, dafs an den oft zahlreich horizontal gespannten Drähten unserer Telegraphenleitungen die Vögel häufig ihren Tod finden durch Collision mit den Drähten, veranlafst durch die eben erwähnte Unsicherheit in der Wahrnehmung der Entfernung während des die Drahtzüge kreuzenden Fluges, und nicht etwa, wie der Volksglaube geht, durch elektrischen Einflufs auf den auf dem Drahte sitzenden Vogel während eines den Draht durcheilenden Telegramms.

Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck
Disjunction der Sehaxen
Stereoskopischer Eindruck

scheint, eine Beigabe, die nur in neuer Gestalt die bekannte zuerst von Dove[1]) besprochene Erscheinung exemplificirt.

Fig. 3, Taf. II enthält zwei einander durckreuzende Wellenlinien, die eine gleichförmig stark ausgezogen, die andere perlschnurartig punktirt. Eine mäfsige Disjunction bewirkt sofort einen stereoskopischen Effect dahin, dafs beide Linien als Schraubenlinien erscheinen, welche gleichläufig beide dexiotrop[2]) sind, wenn die disjunctive Deflexion für das linke Auge aufwärts, für das rechte abwärts wirkt, läotrop im gegentheiligen Falle. Die lineare Deflexion mufs hierbei nur eine geringe Quote einer ganzen Wellenlänge betragen. Beträgt sie um eine solche Quote weniger als eine ganze Wellenlänge, so wird der Windungstypus der entgegengesetzte. Bei genau einer halben Wellenlänge aber erscheinen begreiflich zwei fast gleichstarke mit erkennbarer Punktirung versehene in der Papierebene gelegene sich kreuzende Wellenlinien ohne stereoskopisches Relief. An der punktirten Linie der Zeichnung sind 24 Punkte auf der ganzen Wellenlänge enthalten. Diese Punkte liegen einander so nahe, dafs die kleineren durch sie gesonderten Stufen bei der Disjunction leicht in mäfsiger ganzer Anzahl erreicht werden, und dafs diese Linie, wie die andere schlichte allezeit, auch im stereoskopischen Eindruck ohne Schwierigkeit in einem deutlichen und einfachen helikoidalen Bilde hervortritt.

Es mögen hier noch in Kürze die wichtigeren theoretischen Zusammenhänge, welche bei dieser neuen Art von Stereoskopie in Betracht kommen, besprochen werden, wobei ich die Formeln unter Beibehaltung der für den vorliegenden Zweck genügenden Approximation in gebrauchsfertiger Gestalt aufführen werde.

Ein keilförmiges Brillenglas oder ein Glasprisma von kleinem brechendem Winkel α und Brechungsindex n ertheilt einem sehr fern gelegenen Objecte eine angulare Ablenkung nach der Kante oder Schneide des Keils $\delta = (n = 1)\,\alpha$, oder

1) Optische Studien 1859.

2) Vergl. Vorstudien zur Topologie von J. B. Listing 1847.

wenn $n = 1{,}5$, wie nahezu bei gewöhnlichem Glase, $\delta = \frac{1}{2}\alpha$. Die lineare Ablenkung eines Objects in der Entfernung d, wenn das Glas dicht vors Auge gehalten wird, ist $0{,}0175\, d.\delta$. Eine aus zwei solchen Keilgläsern von gleichem Winkel α bestehende *disjunctive Brille* [1]) links nach oben, rechts nach unten ablenkend, erzeugt also für Augen in normaler Muskelverfassung Doppelbilder, welche in der Objectweite d in vertikaler Richtung um die lineare Deflexion $q = 0{,}035\, d.\delta$ von einander getrennt sind, wobei vorausgesetzt wird, dafs die prismatische Angular-Ablenkung δ in Graden ausgedrückt sey.

Die Deflexion q ist für jeden Werth von d eine bestimmte Gröfse, sofern δ für jede Brille einen unabänderlichen Werth hat. Zwar macht eine Vor- oder Rückwärtsneigung der Brille, wobei sie um eine mit der Verbindungslinie beider Augen parallele Axe gedreht wird, geringe Vergröfserungen von δ möglich, dabei aber werden die Objecte in ihrer Verticaldimension auf zweckwidrige Weise für das eine Auge vergröfsert, für das andere verkleinert, so dafs sich dieses Verfahren fast als ein Mifsbrauch erweist. Die Verschiebung des Glases aber in seiner Ebene vor dem Auge, somit also die Schrägstellung, wie sie bei gewöhnlichen Convex- oder Concavbrillen als Mittel zur Disjunction bereits erwähnt worden, ist bei der disjunctiven Planbrille gleichgültig und fast ohne Wirkung. Es ergiebt sich aber hieraus die Regel, das man zur Erzielung einer bestimmten linearen Deflexion q mittelst der disjunctiven Planbrille die Entfernung des Objects während des Versuches allmählig ändern müsse, um den der Forderung genügenden Werth von d zu erreichen. Die Prismen einer solchen Brille mögen z. B. jedes einzeln eine Ablenkung δ von 1° 36′ ergeben. Soll durch sie eine Linear-Deflexion q von $13{,}5^{mm}$ (zwei Stufen auf Fig. 2, Taf. II) erreicht werden, so mufs die Entfernung d der als Object betrachteten Zeichnung 241^{mm} seyn.

Sieht das Auge durch ein dicht vor dasselbe gehaltenes

1) Bei dem hiesigen Mechanicus W. Lambrecht käuflich.

Brillenglas von der Brennweitte f — positiv für convexe, negativ für concave Linsen — nach der in der Entfernung d auf einer Papierfläche befindlichen Zeichnung und zwar excentrisch so, dafs die Mitte der Pupille um e aus der Axe des Linsenglases herausgerückt wird, so beträgt die angulare Ablenkung in Graden 57,3 $\frac{e}{f}$ und die im Maafsstabe der Zeichnung gemessene lineare Verschiebung des Objects $\frac{ed}{f}$, welche bei Convexlinsen mit der Excentricität e gleiches, bei Concavlinsen entgegengesetztes Zeichen hat. Es ist also die lineare disjunctive Deflexion für eine Brille von der Brennweite f mit beiderseits in entgegengesetzter Richtung vor den Augen um e verschobenen Gläsern bei binocularem Sehen

$$q = \frac{2ed}{f}$$

Um also beispielsweise mittelst einer Brille No. 15, Brennweite 15 Zoll oder 400^{mm} eine Disjunction der Art zu bewirken, dafs auf einer Zeichnung, bestehend aus Horizontallinien in gleichen Intervallen von 6,7^{mm} (wie auf Fig. 2 Taf. II), in einer Entfernung 300^{mm} der Zeichnung vom Auge die lineare Deflexion q genau eine Stufe von 6,7^{mm} beträgt, mufs jedes Auge mit der Excentricität von $\frac{2}{3}$ 6,7 oder 4,467^{mm} durch das Glas hindurchsehen, beide in entgegengesetztem Sinne. Die Brille mufs mithin, die Entfernung der Linsencentra zu 64^{mm} angenommen, in der Ebene ihrer Gläser um die Mitte des Nasenbügels um 8^0 gedreht werden. Der binoculare Eindruck wird alsdann — mit Ausnahme der oberen und unteren Gränze wo sich die Verschiebung durch einseitige Bilder kundgiebt — dem ohne Disjunction wahrgenommenen gleich seyn.

Neben dieser rein geometrischen Theorie der disjunctiven Bewaffnung des Auges darf von physiologischer Seite nicht unerwähnt bleiben, dafs das Streben des binocularen Sehorgans nach Verschmelzung einander nahe gelegener Doppelbilder, wie es das Stereoskop so leicht zum Bewust-

seyn bringt, sich auch bei der aufgezwungenen Disjunction in nicht unmerklicher Weise kund giebt [1]). Die Ueberwindung der hierbei einfliefsenden Schmiegsamkeit auch solcher Muskelgruppen, denen unter gewohnten Verhältnissen so gut wie nie eine zur Verschmelzung hinzielende Correctiv-Thätigkeit zugemuthet wird, bildet für den minder Geübten nicht selten eine Hauptschwierigkeit, gröfser oder kleiner je nach Individualität, in der Erreichung des geforderten stereoskopischen Eindrucks auf dem Wege der Disjunction. Zugleich darf es, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, nicht befremden, wie wenig beim gewöhnlichen Gebrauch von Brillen die kleinen Grade der Disjunction störend wirken, welche aus unvollkommener Centrirung oder kleinen Ungleichheiten in der Excentricität so häufig erwachsen mögen.

Noch verdient bemerkt zu werden, dafs dem an eine Brille gewöhnten Beobachter die disjunctive Stereoskopie in manchen Fällen sehr erleichtert werden dürfte, wenn er dicht vor seine Brille eine disjunctive Planbrille hält, und unter Beibehaltung der durch die eigene Brille geforderten Objectweite der Deflexion durch geringe Grade der Brillendrehung auf den geforderten Betrag zu bringen sucht.

Um ferner den Zusammenhang der binocularen Parallaxe mit der Objectweite und den übrigen bei der Stereoskopie und der Disjunction in Betracht kommenden Elementen ins Auge zu fassen, denken wir uns unter A und B die mechanischen Centra beider Augen, unter P zunächst einen einfach direct gesehenen Objectpunkt, so schneiden sich die Augenaxen AP, BP ohne Disjunction in P. Die Linie AB, deren Mitte C sey, heifst die Augenbasis. Wir bezeichnen sie durch a. Diese Gröfse läfst sich bei jedem Individuum leicht bis auf Bruchtheile des Millimeters messen, und beträgt im Mittel bei Erwachsenen 64^{mm}. Der ihr im Dreieck ABP gegenüberliegende Winkel bei P, den wir durch φ bezeichnen, heifst die binoculare Parallaxe. Dieser Neigungswinkel der optischen Axen beider Augen ändert

1) vgl. Helmholtz physiologische Optik S. 475.

beim successiven Sehen verschieden entfernter Objecte seine Gröfse bei gewöhnlichem Gebrauch des Sehorgans zwischen den Gränzen Null (bei sehr fernen Gegenständen) und 20 bis 26 Graden (bei sehr nahen Objecten). Gleichsam gymnastisch kann er sogar bis auf einen wenige Grade betragenden negativen Werth gebracht, wobei also die Augenaxen wie beim *Strabismus externus* unter einem kleinen Winkel divergiren, und andererseits durch freiwilliges Schielen nach innen oft bis auf 60 und mehr Grade vergröfsert werden. Seine Gröfse ist in gewöhnlichen Fällen und seine Veränderungen sind immer, selbst unter gewissen aufsergewöhnlichen Verhältnissen, nebst dem durch Innervation damit verknüpften Muskelgefühl das physiologische Hauptelement bei der Bildung des Urtheils über die Entfernung der Gegenstände und deren Relief während des binocularen Sehens.

Für die gegenwärtigen Betrachtungen ist unter den verschiedenen [1]) Relationen, die man für die Parallaxe aufstel-

1) Andere Ausdrücke für φ, je nach den verschiedenen Unterstellungen, würden seyn:

$$2 \tan \tfrac{1}{2} \varphi = \frac{a}{d}$$

$$2 \sin \tfrac{1}{2} \varphi = \frac{a}{d}$$

$$\tan \varphi = \frac{a}{d}$$

während

$$\varphi = 57{,}3 \frac{a}{d}$$

der hier gewählte Ausdruck ist. Bei der ersten dieser vier Formeln wird wie bei der zweiten und vierten der Objectpunkt in der Medianebene in P angenommen, bei der dritten in der zur Medianebene parallel gerichteten Axe eines beider Augen. d bedeutet beim ersten, dritten und vierten die Entfernung der durch P gelegten zu PC normalen Objectebene von der Basis AB, in der zweiten die Seiten AP, BP des gleichschenkligen Dreiecks APB. a bedeutet bei den drei ersten die Länge der Augenbasis, während im vierten darunter die Länge des Bogens verstanden ist, der mit dem Radius d den Winkel APB umspannt, dessen Unterschied gegen AB in Fällen, wie der gegenwärtige, unbedenklich vernachlässigt werden darf. Geht man in der Gröfse von d nicht unter $3a$ herab, d. h. in den Werthen von φ

len könnte, die bequemste und einfachste, zumal bei nicht allzugrofsen Werthen von φ:

$$\varphi = 57,3 \frac{a}{d}$$

unter a die Augenbasis, unter d die Distanz PC des in der Medianebene gelegenen Objectpunktes verstanden, und der hierdurch für φ erhaltene in Graden und Decimalen ausgedrückte Werth darf unbedenklich als allen Punkten einer durch P senkrecht zu PC gelegten Objectebene in mäfsiger Ausdehnung gemeinsam zukommend angesehen werden.

Wir nehmen nun zunächst an, im Stereoskop liege eine Doppelzeichnung, die aus zwei gleichgrofsen Kreisen (beispielsweise vom Durchmesser 40^{mm}) besteht. In der horizontalen beide Kreiscentra verbindenden Linie liegen innerhalb jedes Kreises drei schwarze oder farbige Punkte 1, 2, 3. Die Punkte 2 liegen jederseits im Centrum, im linken Kreise

nicht über 20° hinaus, so fallen, trotz der erwähnten kleinen Verschiedenheiten in der Bedeutung von d und a, die für bestimmte Werthe von $\frac{a}{d}$ aus den vier Vorschriften resultirenden Werthe von φ so wenig ungleich aus, dafs die Wahl für die vorliegenden Betrachtungen so gut wie freisteht. Für $\frac{a}{d} = \frac{1}{3}$ fallen die aus den vier Ausdrücken hervorgehenden Werthe von φ der Reihe nach so aus: 18°,9, 19°,2, 18°,4, 19°,1, nur innerhalb weniger als 1 Grad verschieden. Hierbei wäre, $a = 64$ gesetzt, $d = 192$. Für $\frac{a}{d} = \frac{3}{10}$, wo $d = 213$ wäre, ergeben sich ebenso für φ die Werthe 17,1, 17,3, 16,7, 17,2 mit Unterschieden von weniger als $\frac{3}{4}$ Graden. Für $a = 64$, $d = 256$, also $\frac{a}{d} = \frac{1}{4}$, bekommt φ die Werthe 14,3, 14,4, 14,1, 14,4 und die Differenzen gehen unter 20′ herab, und werden begreiflich immer kleiner, je gröfsere Objectweiten d man zu Grunde legt. Daraus geht zur Genüge hervor, dafs man für Betrachtungen, wie die vorliegende, zumal wenn wir einer in P befindlichen Objectebene in mäfsiger Ausdehnung denselben Werth von φ beilegen wollen, mit dem einfachsten der vier Ausdrücke, nämlich dem vierten, vollkommen ausreicht. Durch den Factor 57,3 statt des genaueren 57,295766 (Zahl der Grade eines dem Halbmesser an Länge gleichen Bogens) werden Ungenauigkeiten von höchstens 5 Secunden veranlafst.

aber stehen 1 und 3 zu beiden Seiten von 2 um $9\frac{1}{2}^{mm}$ ab, im rechten Kreis sey diese Entfernung $10\frac{1}{2}^{mm}$. Die Stereoskop-Oculare mögen blofs aus zwei mit ihren Kanten gegeneinander gekehrten planflächigen Prismen bestehen, welche lediglich die erforderliche Ablenkung, ohne Vergröfserung, bewirken. Der stereoskopische Eindruck gewährt unter dieser einfachen Voraussetzung bekanntlich das Bild eines unverkürzt gesehenen Kreises mit drei Punkten 1, 2, 3, von denen 1 *über* oder diesseits der Kreisebene, 2 *in* der Kreisebene, 3 *unter* oder jenseits derselben zu schweben scheinen. Von der durch den Kreisumfang und den Mittelpunkt 2 versinnlichten Ebene aus erscheint 1 erhöht oder mit positivem *Relief*, 3 vertieft oder mit negativem Relief, der Punkt 2 hat das Relief Null. Der Relief-Eindruck beruht auf Ungleichheiten in den Distanzen homonymer Punkte auf der Doppelzeichnung. Für je zwei analoge Punkte beider Kreisumfänge so wie für die Punkte 2 sind diese Distanzen gleich. Sie bedingen bei stereoskopischem Sehen wesentlich gleiche Werthe der Parallaxe. Für die Punkte 1 aber ist diese Distanz um 1^{mm} kleiner, für 3 dagegen 1^{mm} gröfser als für 2. Diese Ungleichheiten oder *Discordanzen*, gleichsam kleine horizontale Verschiebungen (wir setzen sie positiv für den Punkt 1, negativ für 3) bewirken eine Vergröfserung oder Verkleinerung der Parallaxe und damit die Wahrnehmung des Reliefs. Diefs zur Fixirung der Vorstellungen gewählte ganz einfache stereoskopische Beispiel läfst sich ohne Schwierigkeit auf jeden noch so complicirten Fall ausdehnen, und dürfen wir uns somit unbeschadet der Allgemeinheit auch in Nachstehendem noch an dasselbe anlehnen.

Die Parallaxe für den Punkt 2 wie für den ganzen Kreisumfang sey φ, für den Punkt 1 sey die Discordanz p', Parallaxe φ', Relief r', für den Punkt 3 gelten die entsprechenden Gröfsen p'', φ'', r''. Die Kreisebene sammt ihrem Mittelpunkt erscheint dem Beobachter also in der Entfernung

$$d = \frac{37,3\, a}{\varphi}.$$

Ferner findet man leicht

$$\frac{\varphi'}{57,3} = \frac{a}{d - r'} = \frac{p'}{r'}$$

$$\frac{\varphi''}{57,3} = \frac{a}{d + r''} = \frac{p''}{r''}$$

woraus, wenn man v' statt $\frac{p'}{a}$ und v'' statt $\frac{p''}{a}$ schreibt, folgt

$$r' = d \cdot \frac{v'}{1 + v'}$$

$$r'' = d \cdot \frac{v''}{1 - v''}$$

Die Gröfsen v' und v'', Verhältnifs von Discordanz zur Augenbasis, sind in der Regel kleine Gröfsen, in obigem Beispiel, wenn $a = 64^{\text{mm}}$, beide $= \frac{1}{64}$ oder 0,0156. Man wird daher auch (bis zur dritten Potenz von v' und v'' genau) setzen können

$$r' = v' \, d \, (1 - v' + v' \, v')$$
$$r'' = v'' \, d \, (1 + v'' + v'' \, v'')$$

Für gleiche entgegengesetzten Discordanzen, wo $p' = p''$ und $v' = v''$, fällt also das negative Relief etwas gröfser aus als das positive und ihre Ungleichheit wächst mit der Gröfse der Discordanz.

Der ganze Reliefbetrag für gleiche aber entgegengesetzte Discordanz, im obigen Beispiel die Erhöhung des Punktes 1 über den Punkt 3, beträgt also, wenn wir r statt $r' + r''$ schreiben (bis zur vierten Potenz von v' genau)

$$r = 2 v' d \, (1 + v' v').$$

Der Unterschied im Betrage der Vertiefung und der Erhöhung bei gleicher Discordanz ist

$$= 2 v' v' d$$

und das Verhältnifs dieser Differenz zur Summe r etwas kleiner als v', nämlich

$$= v' \, (1 - v' v').$$

Da aber das Quadrat von v' oder v'' meist nur als Modification in den Decimalen eines Millimeters in das Resultat eingreift, so kann man sich vollkommen mit den abgekürzten Ausdrücken

$$r' = v' d (1 - v')$$
$$r'' = v'' d (1 + v'')$$

begnügen, so wie im Falle gleichgrofser entgegengesetzter Discordanzen für den ganzen Reliefbetrag mit

$$r = 2 v' d.$$

Setzen wir für das obige Beispiel die durch das Stereoskop für die Kreisebene so wie für den Punkt 2 bewirkte Parallaxe $\varphi = 15^0$, $a = 64^{mm}$, also $d = 244{,}5^{mm}$, $p' = p'' = 1^{mm}$, somit $v' = 0{,}0156$, so ist das positive Relief des Punktes 1 über der Kreisebene $= 3{,}76^{mm}$, das negative Relief des Punktes 3 unter der Kreisebene $= 3{,}88^{mm}$ und das ganze Relief $r = 7{,}64$. Der Unterschied im Betrag der Erhöhung und Vertiefung für 1^{mm} Discordanz stellt sich hierbei auf $0{,}119^{mm}$, und das Verhältnifs dieser Differenz zur Summe 7,64 wie 1 : 64,016. Die Berücksichtigung des Factors $1 + v'v'$ im genaueren Ausdruck für r würde dem gefundenen Werthe kaum 2 Einheiten in der 3. Decimale des Millimeters, den Werthen für r' und r'' kaum 1 Tausendtel Millimeter hinzugefügt haben.

Nach diesen Erörterungen wird es nun leicht seyn, den präcisen Einblick in den Vorgang der disjunctiven Stereoskopie zu gewinnen. Wenden wir uns zu dem oben betrachteten einfachen Falle zurück, wo sich nur eine schräge Linie, wir wählen die erste AA', mit einer verticalen VV' in C kreuzt. Die darauf angewandte Disjunction bestehe in einer Deflexion für das linke Auge aufwärts, für das rechte abwärts.

Die Linie AA' wird jetzt unter vergröfserter Parallaxe einfach gesehen, die Discordanz wie das Relief sind positiv. Ist x' der (spitze) Neigungswinkel ACV zwischen AA' und VV' und q die auf der Bildebene erzeugte lineare Deflexion, so erhält man die positive Discordanz

$$p' = q \tan x'$$

also

$$v' = \frac{q}{a} \tan x'$$

somit das positive Relief

$$r' = d' \frac{q}{a} \tan \varkappa' \left(1 - \frac{q}{a} \tan \varkappa'\right).$$

Ist auf der Zeichnung zugleich eine zweite Linie BB', deren Neigung (auf der andern Seite von VV') $= \varkappa''$ ist, vorhanden, so bewirkt dieselbe Deflexion gleichzeitig an ihr negative Discordanz und negatives Relief, und für sie ist

$$p'' = q \tan \varkappa''$$

$$v'' = \frac{q}{a} \tan \varkappa''$$

und das negative Relief

$$r'' = d \frac{q}{a} \tan \varkappa'' \left(1 + \frac{q}{a} \tan \varkappa''\right).$$

Die Summe von r' und r'' giebt den ganzen Betrag der scheinbaren Erhöhung der ersten Linie über die zweite. Sind beide Linien symmetrisch gegen VV' gleichgeneigt und bedeutet $\varkappa$ den halben Neigungswinkel ABC, so geben die vorigen Ausdrücke für r' und r'', wenn darin $\varkappa' = \varkappa'' = \varkappa$ gesetzt wird, das Relief von AA' über VV' und von BB' unter VV'. Das ganze Relief von AA' über BB' ist alsdann

$$r = 2d \frac{q}{a} \tan \varkappa.$$

Die Tangente von $\varkappa$ ist das Verhältnifs der Breite zur Höhe des früher erwähnten Rechtecks, als dessen Diagonalen die beiden Linien AA' und BB' angesehen werden können.

Als numerisches Beispiel diene Fig. 2 Taf. II, wo $\varkappa = 15°5$. Die Deflexion q mufs hierbei, wie oben auseinandergesetzt, eine ganze Zahl von Stufen umfassen, deren Gröfse hier (in Millimetern) $= 6{,}7$. Setzen wir $q =$ eine Stufe $= 6{,}7$, $a = 64$, $d = 300$, so finden wir für

das positive Relief $r' = 8{,}62$
das negative Relief $r'' = 8{,}80$
und $r = 17{,}42$,

Wie der allgemeine Ausdruck zeigt, ist r der Bildweite d proportional, woraus wir sofort berechnen

für	$d = 150$	$r =$	8,71
	200		11,61
	250		14,52
	300		17,42
	350		20,32
	400		23,22.

In der Entfernung also von 350^mm scheint die eine Gruppe von Lettern zwei Centimeter hoch über der andern zu schweben, wenn die disjunctive Deflexion eine Stufe umfaſst, vier Centimeter bei zwei Stufen usw.

Wenden wir schlieſslich noch die Rechnung auf eine Wellenlinie an, welche wie in Fig. 3 Taf. II in verticaler Richtung verläuft, und fordern, daſs die im disjunctiv stereoskopischen Eindruck wahrgenommene Helikoide möglichst nahe einer gewöhnlichen Schraubenlinie entspreche, deren Projection auf eine zur Axe normale Basisebene ein Kreis sey. Die Undulationslänge der Wellenlinie, somit auch der Schraubenlinie, sey l, ihre Amplitude, somit auch der Durchmesser des der Schraubenlinie zukommenden Basiskreises sey b. Die constante Steigung der Schraubenlinie gegen die Axe des Cylinders, auf dessen Oberfläche sie verläuft, somit also die Neigung der Wellencurve in den Punkten, wo ihre Krümmung wechselt, gegen die Verticale, sey $\varkappa$, so ist

$$\tan \varkappa = \pi \frac{b}{l}$$

An allen andern Punkten der Curve ist $\varkappa$ kleiner, und Null an den seitlichen gröſsten Ausweichungen. Hierauf beruht, wie leicht einzusehen, die stereoskopische Umbildung der ebenen Curve in eine räumliche Helikoide. Der gestellten Forderung gemäſs aber soll das ganze Relief r zwischen zwei um eine halbe Undulation von einander entfernter Punkte der Wellenlinie, wo ihre Neigung zu beiden Seiten der Vertikalen den Winkel $\varkappa$ beträgt, $= b$ seyn. Hieraus folgt

$$b = 2d \frac{q}{a} \cdot \frac{\pi b}{l}$$

woraus sich, unabhängig von b, ergiebt

$$q = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{a}{d} \cdot l.$$

Diese nur von der Undulationslänge und von a und d d. h. von der Parallaxe abhängige Deflexion bei der disjunctiv-binocularen Betrachtung angewandt, wird das Bild einer gewöhnlichen Schraubenlinie gewähren.

Soll an einer mit Stufen versehenen Curve, wie die zweite auf der Figur vorhandene punktirte Wellenlinie von gleicher Wellenlänge, die Deflexion eine ganze Zahl von Stufen umfassen, deren m auf l enthalten seyn mögen, so wird für $q = n$ Stufen $= \frac{n}{m} l$:

$$\frac{a}{d} = 2 \frac{n}{m} \pi = \frac{\varphi}{57,3}$$

und

$$d = \frac{m}{2 n \pi} \cdot a$$

sowie, da $57,3\pi = 180$ ist,

$$\varphi = \frac{n}{m} \cdot 360^0.$$

An der punktirten Curve der Figur ist $m = 24$. Setzt man $n = 1$, erstreckt sich also q auf eine Stufe, so wird die Forderung erfüllt ($a = 64$ gesetzt) bei einer Objectweite d von $244,5^{mm}$ und einer Parallaxe von 15 Grad.

Diefs Resultat, nach welchem bei einer disjunctiven Deflexion von $\frac{n}{m} l$ eine Wellenlinie von der Undulationslänge l, ihre Amplitude mag seyn, welche sie will, sich unter der Parallaxe von $\frac{n}{m} \cdot 360^0$ stereoskopisch als cylindrische Schraubenlinie darstellt, könnte überraschend erscheinen, wenn es nicht von anderer Seite betrachtet sich als evident erwiese. Beim binocularen Anblick einer cylindrischen Schraubenlinie nämlich empfängt das eine Auge einen Eindruck verschieden von dem des andern Auges. Der zweite Eindruck ergiebt sich aus dem ersten, wenn die Schraubenlinie um ihre Axe genau um den parallactischen Winkel φ gedreht wird. Bei dieser Drehung aber verschiebt sich jeder Gang (wie eine

laufende Mutter auf einer Schraube) um $\frac{\varphi}{360°} . l$ längs der Axe, eine Gröfse, welche nach dem Vorstehenden $= \frac{n}{m} . l$ d. h. gleich der Deflexion q ist. Durch die Deflexion q unter der Parallaxe $\frac{n}{m} . 360°$ werden also an der auf eine Objectebene projicirten Schraubenlinie, d. h. an der Wellenlinie, für beide Augen Bilder erzeugt, welche genau denselben stereoskopischen Unterschied besitzen, wie die Bilder beim binocularen Anblick einer wirklichen Schraubenlinie, wobei in der That die Amplitude der Wellenlinie, d. h. der Durchmesser des Cylinders, auf dessen Oberfläche die Schraubenlinie verläuft, nicht in Betracht kommt.

Weitere Ueberlegungen, die sich hieran anknüpfen liefsen, würden mehr ein rein geometrisches als physiologisches Interesse darbieten.

IV. *Untersuchung über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns;*
von Eduard Hagenbach.

Historische Einleitung.

Die grüne Farbe der Wiesen und Wälder, welche das Auge des Menschen seit den ältesten Zeiten ergötzte, ist erst verhältnifsmäfsig spät einer genauen wissenschaftlichen Beobachtung und Prüfung unterzogen worden. Newton [1]) führte bekanntlich die natürlichen Farben der Körper im Allgemeinen auf die Farben dünner Blättchen zurück, und dieser Auffassung entsprechend erklärte er auch das Grün der Blätter; bestimmte auf Versuche gegründete Beweise giebt er nicht an, sondern er sagt nur, das Blattgrün scheine ihm ein Grün dritter Ordnung zu seyn. Das Bestreben,

1) Newton, *Optice. Lib. II, pars III, prop. VII.*

die Newton'sche Ansicht durch Versuche zu prüfen, veranlaſste Brewster[1]) (1833) die grüne Lösung des Farbstoffes der Blätter einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Man verdankt ihm die Entdeckung des *Dichroismus*, d. h. des Umstandes, daſs die Absorptionsfarbe bei dünner Schicht grün, bei dicker Schicht roth ist; ferner der *Streifen im Absorptionsspectrum* und drittens der *rothen Fluorescenz*, von ihm als ein »*phenomenon of opalescence in a very interesting form*« bezeichnet. Auſserdem zeigte Brewster dadurch, daſs er Blätter von 19 verschiedenartigen Pflanzen auszog, die Identität der Blattgrünsorten verschiedenen Ursprungs; auch den Aenderungen, welche die Lösung durch Stehenlassen erleidet, hat er seine Aufmerksamkeit geschenkt. So enthält die Brewster'sche Arbeit den Keim zu allen fernern optischen Untersuchungen dieses interessanten Körpers. Nach ihm verdanken wir am meisten Aufschluſs in dieser Hinsicht dem englischen Forscher Stokes[2]) (1852 und 1864), der in seiner klassischen Arbeit über die *Fluorescenz* die Lösungen des Blattgrüns oder Chlorophylls ganz besonders einläſslich untersuchte und besprach. Weitere theilweise werthvolle Beiträge wurden geliefert durch Ångström[3]) (1853), Salm-Horstmar[4]) (1854 bis 1856), Harting[5]) (1855),

1) Brewster. *On the colours of natural bodies. Transactions of the Royal Society of Edinburgh. XII, p.* 538.

2) Stokes. *On the change of refrangibility of light. Phil. Trans.* 1852 *p,* 463. Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, S. 177. — *On the supposed identity of biliverdin with chlorophyll, with remarks on the constitution of chlorophyll. Proc. of Royal* Soc. *XIII, p.* 144.

3) Ångström. Ueber die grüne Farbe der Pflanzen. *Oefversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl.* 1853. *p.* 246. Pogg. Ann. XCIII, S. 475.

4) Salm-Horstmar. Substanz der grünen Infusorien. Pogg. Ann. XCIII, S. 159; XCIV, S. 466; XCV, S. 176; XCVII, S. 331. Ueber das dispergirte rothe Licht in der Auflösung des Chlorophylls. Pogg. Ann. XCIV, S. 467.

5) P. Harting. Ueber das Absorptionsvermögen des reinen und des unreinen Chlorophylls für die Strahlen der Sonne. Pogg. Ann. XCVI, S. 543.

Simmler[1]) (1861), Pierre[2]) (1866), Thudichum[3]) (1867).

Der Umstand, dafs die Angaben der verschiedenen Autoren in manchen Punkten aus einander gehen, veranlafste mich, die wesentlichen Versuche zu wiederholen, um dadurch zur Kritik des vorliegenden Materials eine auf die Erfahrung gestützte Selbstständigkeit zu erhalten. Auch versuchte ich ferner, durch möglichst genaue spectroskopische Messungen die früheren Angaben und Untersuchungen zu präcisiren und zu ergänzen.

Untersuchungsmaterial.

Zur Darstellung der Chlorophyllösungen nahm ich Blätter des Hollunders oder des Spinats: von dem letzteren ist besonders eine kleinblättrige Varietät sehr geeignet. Die zerhackten Blätter wurden mit Aether oder mit Alkohol ausgezogen; im erstern Falle kalt, im letztern warm. Läfst man die warme alkoholische Lösung erkalten, so fällt ein reichlicher grüner Niederschlag, der im Dunklen sich längere Zeit unzersetzt behalten läfst und in Aether oder warmen Alkohol wieder gelöst werden kann; wird er in Aether gelöst, so bleibt ein gelblicher Rückstand ungelöst. Zur Untersuchung des Chlorophylls im ungelösten Zustande wurden entweder die Blätter direct oder der Niederschlag aus der warmen alkoholischen Lösung genommen.

Fluorescenz.

Die prachtvolle rothe Fluorescenz der Blattgrünlösung ist bekanntlich sehr deutlich im directen Sonnenlichte, besonders wenn man die Strahlen durch eine Linse concentrirt, schwach auch noch im zerstreuten Lichte oder bei

1) R. Th. Simmler. Vermischte Mittheilungen. Pogg. Ann. CXV, S. 593.

2) Victor Pierre. Beiträge zur genaueren Kenntnifs der Gesetze der Fluorescenzerscheinungen. Sitzungsber. Wiener Acad. LIII, 2, S. 704.

3) Thudichum. *The spectroscope and its application in pathological chemistry. Tenth report of the medical officer of the privy council for* 1867. *London* 1868.

künstlicher Beleuchtung zu sehen. Die Punkte, denen wir hauptsächlich unsere Aufmerksamkeit zuwandten, sind erstens die genaue Bezeichnung der Strahlen, welche die Fluorescenz erregen, und die Feststellung der dabei auftretenden Unterschiede in der Intensität der Wirkung, und dann zweitens die spectroskopische Untersuchung des von dem fluorescirenden Körper ausstrahlenden Lichtes. Wir besprechen zuvörderst den ersteren Punkt, d. h. die *Gränzen und Maxima der Fluorescenz.*

Die Beobachtungsmethode, die ich anwandte, bietet im Wesentlichen nichts neues dar; doch glaube ich durch verschiedene Vorrichtungen zu gröfserer Schärfe und Bestimmtheit in der Beantwortung einiger Fragen gelangt zu seyn, als diefs bei den meisten Angaben der früheren Forscher der Fall war. Am praktischsten habe ich es gefunden, besonders um einen klaren Ueberblick der Fluorescenzerscheinung zu erhalten, das Spectrum direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu projiciren. Es ist diefs die Methode, die zuerst von Moser[1]) und dann auch von Pierre angewandt wurde; nur braucht man nicht zur Projection einen besonderen Spiegel anzuwenden, sondern, wenn man die Spalte und die brechende Kante des Prisma's horizontal stellt, so kann man mit der gröfsten Leichtigkeit direct ein reines scharfes Spectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit werfen, wie diefs in der schematischen Zeichnung Fig. 4 Taf. II angedeutet ist. *S* bezeichnet die Spalte, *L* die achromatische Linse, *P* das Prisma aus Flintglas und *T* einen geschliffenen parallelipedischen Glastrog mit der Flüssigkeit. Das schiefe Auffallen des zum Spectrum dispergirten Lichtes auf die Flüssigkeitsoberfläche führt keine Nachtheile mit sich: für den Fall jedoch, dafs man lieber das Licht senkrecht auffallen liefse, müfste man die Spalte etwas hoch oben im Fensterladen anbringen, was zwar etwas unbequem, aber doch leicht ausführbar wäre. Will man das erregende Licht und das Fluorescenzlicht direct mit einander

1) Moser. Ueber die Stokes'schen Phänomene. Pogg. Ann. LXXXIX, S. 165.

vergleichen, so wird auf der Höhe des Niveau's der Flüssigkeit in den Trog der Länge nach ein Streifen aus Porcellan oder Milchglas gelegt, der etwa die Hälfte der Breite einnimmt; man hat dann überall direct die beiden Lichtsorten neben einander. Zur genauen Bestimmung der Gränze auf der Seite des Ultravioletten sollte man eigentlich Quarzlinse und Quarzprisma anwenden; bei einigen Versuchen habe ich diefs gethan, bei weitem die meisten Versuche wurden jedoch mit Glasapparaten angestellt, hauptsächlich weil ich dieselben in gröfserer Dimension als die Quarzapparate besafs, und mir somit dieselben eine gröfsere Lichtstärke gaben; auch hat die etwas stärkere Absorption des Lichtes in dem Glase gegenüber dem Quarz hier darum weniger zu bedeuten, weil die Gränze der Fluorescenz auf der ultravioletten Seite bei den meisten Substanzen, und ins Besondere bei der Chlorophylllösung, zur Charakterisirung von nicht sehr grofser Wichtigkeit ist. Wird nun das Spectrum auf die beschriebene Weise projicirt, so sind Gränze und Maxima der Intensität gewöhnlich auf den ersten Blick zu erkennen, und die Lage in Bezug auf die Fraunhofer'schen Linien kann leicht annäherungsweise durch directe Messung erhalten werden; doch wurden zuweilen noch besondere Mafsregeln erforderlich, die wir noch beschreiben müssen.

In den meisten Fällen genügte zur genauen Feststellung der Gränze ein steifes Papier mit scharfem Rand, das über den oben eben geschliffenen Glastrog so gelegt wurde, dafs der Schatten des Papierrandes parallel mit den Fraunhofer'schen Linien auf die Oberfläche der Flüssigkeit fiel. Das Papier auf dem Trog wird langsam verschoben; so lange sich dann der Papierrand im Lichte befindet, das die Fluorescenz erregt, sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen scharfen Schatten; derselbe wird um so weniger deutlich, je schwächer das Fluorescenzlicht wird, und verlischt da, wo die Strahlen aufhören Fluorescenz zu erregen. Da die Fraunhofer'schen Linien auf dem Papierrande deutlich zu sehen sind, so ist es leicht mit Hülfe

eines Zirkels die Distanz der Gränze, respective des Papierrandes, zu der nächsten Fraunhofer'schen Linie abzustechen.

Wenn die Fluorescenz überhaupt oder doch wenigstens in der Nähe der Gränze schwach ist, so bedient man sich mit Vortheil eines schwarz angestrichenen Blechkastens, den wir auch für Untersuchungen sehr praktisch gefunden haben, die weiter unten beschrieben werden sollen. Die Einrichtung desselben ist aus Taf. II Fig. 5 ersichtlich, wo derselbe im Durchschnitt abgebildet ist. Der Kasten ist auf den Seiten zu, damit das fremde Licht, das selbst im dunklen Zimmer nicht ganz zu vermeiden ist, möglichst vollständig abgehalten werde. Die den auffallenden Lichtstrahlen entgegenstehende schiefe Wand des Kastens besteht aus einem verschiebbaren Bleche mit horizontaler Spalte, welches wir den Kastendeckel nennen wollen. Wenn nun Linse und Prisma so gestellt werden, daſs auf dem mit weiſsem Papier überzogenen Deckel das Spectrum mit scharfen Linien erscheint, so ist es durch Verschiebung des Kastendeckels oder Drehung des Prismas leicht möglich, nach einander Licht von ganz bestimmter Brechbarkeit durchgehen und auf die Flüssigkeit wirken zu lassen. Zwischen der Spalte des Deckels und dem Trog mit der Flüssigkeit wird dann noch mittelst eines passenden Stativs eine Linse eingeschaltet und so gestellt, daſs wir ein scharfes Bild der Spalte auf der Flüssigkeit erhalten. Bei dieser Einrichtung ist eine auch nur sehr schwache Fluorescenz auf der Oberfläche der Flüssigkeit noch deutlich zu erkennen, besonders wenn man der Linse eine hin- und hergehende Bewegung giebt.

Alle Messungen, die auf Abstechen der Distanzen mit Hülfe des Zirkels oder, wie wir dieſs später besprechen werden, auf Winkelablesungen am Spectroskope beruhen, sind auf die gleiche Scale reducirt worden; die Fraunhofer'schen Linien nach dieser Scale bei folgenden Zahlen:

A	— 0	b	— 331
a	— 34	F	— 420
B	— 63	G	— 637
C	— 96	H_1	— 831
D	— 188	H_2	— 858
E	— 309		

Wir gehen nun über zu der Beschreibung der Versuche. Läſst man ein reines Spectrum auf die Oberfläche einer Lösung von Blattgrün fallen, so sieht man eine prachtvolle blutrothe Fluorescenz, die mit gleichförmiger Farbe aber sehr abwechselnder Intensität über den gröſsten Theil des sichtbaren und noch einen Theil des unsichtbaren ultravioletten Spectrums sich erstreckt. Die gleichförmige Farbe wird dadurch etwas modificirt, daſs auſser der rothen Fluorescenz in verschiedenem Grade noch eine grüne Fluorescenz einhergeht und dadurch das Roth an einigen Orten als Gelbroth erscheinen läſst; man hat allen Grund anzunehmen, daſs diese grüne Fluorescenz einem andern Stoffe als dem Chlorophyll angehöre, der auch im Wasser löslich ist, weil die wäſsrigen Pflanzenauszüge, die keine Spur der rothen Fluorescenz zeigen, ebenfalls die Eigenschaft der genannten grünen Fluorescenz haben. Wir werden dieselbe später noch kurz besonders betrachten. Will man bei der Beobachtung die grüne Fluorescenz beseitigen, so beobachtet man die Fluorescenzerscheinung durch rothes Kupferglas.

Bei der rothen Fluorescenz habe ich im vollkommensten Falle sieben mehr oder weniger breite Streifen erkennen können, in welchen die Fluorescenz in erhöhtem Grade auftritt; wir bezeichnen dieselben als Fluorescenzstreifen und numeriren sie mit römischen Zahlen auf der Seite des Roth beginnend. Die folgenden Zahlen, welche sich auf die oben erwähnte Scale beziehen, und das Mittel aus einigen Beobachtungen sind, geben Anfang und Ende derselben.

Streifen.	Anfang.	Ende.
I.	53	96
II.	130	171
III.	198	236
IV.	270	309
V.	331	401
VI.	428	543
VII.	600	1071

Fig. 7 Taf. II giebt davon die Abbildung; nur sollte das Grau roth seyn.

Zwischen diesen Streifen findet nicht keine, sondern nur eine schwache Fluorescenz statt, so daſs die gegebenen Zahlen sich nicht auf scharfe Gränzen beziehen, sondern nur die Stellen angeben, wo die Fluorescenz wieder anfängt sehr merklich zu werden; es liegt somit in der Natur der Sache, daſs die Zahlen nicht auf eine groſse Genauigkeit Anspruch machen können. Die Streifen haben auch nicht über ihre ganze Ausdehnung die gleiche Lichtstärke. So ist der Fluorescenzstreifen I schwach bis zur Linie B; das Maximum der Helligkeit ist in der Gegend von 82. Bei den Streifen II, III, IV, V liegt das Maximum der Intensität etwa in der Mitte; beim Streif VI nimmt die Stärke erst langsam etwa bis zu 440 zu und bleibt dann ziemlich gleichförmig bis nahe an 543, wo das Maximum eintritt, das VI von VII trennt. Beim Streif VII, der die gröſste Breite hat, ist die Lichtintensität am stärksten in der Gegend von G, sie bleibt noch merklich stark bis zu H_1, wo sie auf ein Mal ziemlich bedeutend abnimmt. Die Streifen unterscheiden sich ferner von einander sehr merklich durch ihre verschiedene Lichtstärke; bei weitem am hellsten ist immer Streif I, die zweite Stelle nimmt allgemein die über eine ziemliche Breite sich erstreckende Fluorescenz VII ein, steht jedoch weit hinter I zurück; die übrigen Streifen treten, wie wir sogleich sehen werden, je nach Umständen mit sehr verschiedener Intensität auf.

Die gegebene Beschreibung giebt die Erscheinung der Fluorescenz, wie sie sich bei einer ätherischen Blattgrün-

lösung zeigte, die nicht mehr ganz frisch war; sie ist sehr vollkommen, in so fern sie sämmtliche Streifen enthält, die unter verschiedenen Umständen auftreten. Nicht alle Lösungen zeigen jedoch das Phänomen der Fluorescenz in der beschriebenen Vollständigkeit, und es handelt sich darum, die Einflüsse und Umstände genau festzustellen, welche eine Abänderung der Fluorescenzerscheinung bewirken.

Der Ursprung des Chlorophylls aus verschiedenen Pflanzen scheint für die Fluorescenzerscheinung vollkommen gleichgültig zu seyn. Dieser Punkt verdient allerdings noch genau und einläfslich geprüft zu werden; ich hatte jedoch nicht die Mufse, diefs auf hinlängliche Weise zu thun. Zu dieser einstweiligen Annahme der Unabhängigkeit von dem Ursprung gelangte ich nicht sowohl darum, weil Stockes beim Chlorophyll aus Nesselblättern im Wesentlichen dieselbe Erscheinung erhielt, wie ich mit solchem aus Hollunden- oder Spinatblättern, als in Folge des Umstandes, dafs, wie wir bald sehen werden, sämmtliche Unterschiede in den optischen Erscheinungen der Fluorescenz und Lichtabsorption sich ausreichend durch die Modificationen des Blattgrüns erklären, die mit der Zeit in Folge einer Zersetzung eintreten.

Die Frage, ob das Lösungsmittel, Aether oder Alkohol, einen Einflufs ausübe, suchte ich mit möglichst grofser Bestimmtheit zu entscheiden; einerseits weil es Substanzen giebt, bei welchen die Fluorescenzerscheinung durch das Lösungsmittel wesentlich modificirt wird, und andererseits, weil eine oberflächliche Betrachtung hier leicht zu einem unrichtigen Resultate führen kann. Um die vorliegende Frage zu entscheiden, wurde das aus einer warmen alkoholischen Lösung in Folge von Abkühlung niedergeschlagene Chlorophyll in zwei Theile zerlegt, der eine Theil in Alkohol und der andere in Aether gelöst. Der Unterschied, den die beiden Lösungen auf den ersten Blick zu zeigen schienen, beruhte einfach auf dem Umstande, dafs die alkoholische Lösung viel weniger Farbstoff gelöst enthielt; die

verdünnte ätherische Lösung erwies sich als vollkommen gleich mit der alkoholischen.

Sehr wesentlich sind jedoch die Unterschiede, die sich bei einer frischen Lösung zeigen gegenüber einer solchen, die durch längeres Stehenlassen hauptsächlich unter dem Einflufs des Lichtes umgeändert ist; ich nenne mit Stokes solches Blattgrün modificirt. Das frische Blattgrün zeigt keine Spur von Streif V. Bei weitem am hellsten ist wie immer Streif I; die Reihenfolge der übrigen Streifen nach ihrer Intensität ist in Folge einer Schätzung VII, VI, II, III und IV. Beim modificirten Blattgrün bleibt auch I bei weitem am stärksten, und die zweite Stelle nimmt auch hier VII ein, dem jedoch kein VI vorangeht; in diesem Falle nimmt nämlich bald nach F die Fluorescenz deutlich, aber langsam zu, und ist dann von G bis H_1 am stärksten; wir haben hier im blauen und violetten Theile nur eine Fluorescenz, die sich ohne Unterbrechung durch ein Minimum bis ins Ultraviolette erstreckt. In Bezug auf Intensität folgt dann Streif VI und gleich darauf Streif V, der ganz specifisch dem modificirten Blattgrün angehört; dann folgt Streif II, der hier verhältnifsmäfsig schwächer ist als in einer frischen Lösung; nur ganz schwach und kaum merklich zeigt sich Streif III. Dieser ist aufserdem um eine sehr merkliche Gröfse nach der violetten Seite hin verschoben, er liegt sehr deutlich näher bei IV als bei II.

Die sehr abwechselnde Intensität in der Fluorescenzerscheinung, welche beim Bariumplatincyanür von J. Müller als intermittirende Fluorescenz bezeichnet wurde, hat beim Chlorophyll zuerst Stokes beobachtet und einer näheren Untersuchung unterzogen; er beschreibt fünf Helligkeitsminima. Da Stokes die Lage seiner Minima nicht genau mit Zahlen angiebt, so ist ein Vergleich mit meinen Beobachtungen nicht so leicht möglich; doch glaube ich annehmen zu können, dafs sich die fünf Minima von Stokes auf die Zwischenräume I — II, II — III, III — IV, IV — V und V — VI beziehen, während die Trennung der Fluorescenzerscheinung in dem blau-violetten Theile des Spectrums

durch ein Minimum in der Gegend von 570 dem englischen Forscher entgangen zu seyn scheint; es ist diefs um so begreiflicher, als, wie schon bemerkt, bei Chlorophylllösungen, die einige Zeit gestanden haben oder aus nicht ganz frischen Blättern herrühren, diese Trennung nicht zu erkennen ist.

Es wurde auch der Einflufs farbiger absorbirender Medien auf die Fluorescenzerscheinung untersucht, und zwar so, dafs, während das Spectrum auf die Flüssigkeitsoberfläche projicirt war, man das erregende Licht durch farbige Gläser gehen liefs. Blaues Kobaltglas, besonders zwei Scheiben über einander, bringt die Streifen I — V zum Verschwinden, während VI und VII bleiben. Rothes Kupferglas hat eine entgegengesetzte Wirkung; Streif I und die vordere Hälfte von II bleibt; das übrige verschwindet. Eine ähnliche Wirkung hat auch ein dunkelgelbes Glas.

Die Frage, ob das *Chlorophyll im ungelösten Zustande* fluorescire, glaube ich mit einem ganz entschiedenen Nein beantworten zu können und bin der Ansicht, dafs das rothe Licht, welches einige Beobachter [1]) bei festem Chlorophyll in den natürlichen Blättern als Fluorescenzlicht ansahen, sich auf ein durch Absorption entstandenes Roth zurückführen läfst. Unsere Behauptung bezieht sich nicht blofs auf das ungelöste Chlorophyll, wie es in den Blättern vorkommt, sondern eben so gut auf den festen Farbstoff, wie man ihn aus einer warmen alkoholischen Lösung beim Erkalten erhält. Bei beiden Stoffen ergab eine sorgfältige Untersuchung in dem oben erwähnten Kasten keine Spur von Fluorescenz, doch trat dieselbe augenblicklich ein, wenn einige Tropfen Schwefeläther darauf gegossen wurden.

Wenn die Chlorophylllösung in Geissler'sche Röhren gebracht wurde, so ergab sich, dafs sowohl das Licht des glühenden Wasserstoffs, als auch des Stickstoffs die Fluorescenz erregt, jedoch beide nur in geringem Grade; etwas mehr noch das Licht des glühenden Stickstoffs. Dieser Umstand erklärt sich vollkommen aus den angegebenen Resultaten. Der erste Fluorescenzstreif ist bei weitem der intensivste, er

1) Simmler. l. c. S. 603.

wird erregt durch Licht, das zwischen 53 und 96 liegt; die Linie *a* Wasserstoff, die der Fraunhofer'schen Linie *C* entspricht, fällt gerade auf die Gränze 96 und ist also schon etwas zu brechbar, um mit der gröfsten Intensität erregend zu wirken; noch weniger enthält das Licht des glühenden Stickstoffs in bedeutendem Grade die Strahlen zwischen 53 und 96, es wirkt offenbar hauptsächlich durch die blauen und violetten Strahlen, die ja ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, die rothe Fluorescenz erregen.

In Betreff der schon oben erwähnten *grünen Fluorescenz* haben wir nicht vieles beizufügen; der Umstand, dafs sie bei allen wäfsrigen Blätterauszügen, und zwar besonders, wenn die Bläter vorher einige Zeit in Wasser gelegen haben, sichtbar ist, läfst der Vermuthung Raum, dafs hier als wirksame Substanz Zersetzungsproducte des Chlorophylls und vielleicht auch anderer Pflanzentheile vorliegen. Man kann diese grüne Fluorescenz dadurch sehr leicht nach der bekannten Methode von der rothen trennen, dafs man ein lineares Spectrum auf die Flüssigkeitsoberfläche wirft und dieses von der Seite durch ein zweites Prisma beobachtet. Man sieht dann, dafs die grüne Fluoresenz nach der Seite des Roth hin ihre Gränze in der Gegend der Linie *D* hat. Sehr wahrscheinlich sind es verschiedene Stoffe, die bei dieser Fluorescenz mitwirken; daher kommt es wohl, dafs die Gränze derselben auf der Seite des Violet nicht immer gleich weit liegt, und dafs auch die Farbe des Fluorescenzlichtes bald mehr grünlich bald mehr bläulich ist.

Wir gehen nun über zu der Untersuchung über *die Natur des Fluorescenzlichtes* und sprechen auch hier vorerst von der Beobachtungsmethode. Für die allgemeine Orientirung ist es nach dem Vorgange von Stokes, Pierre und Anderen sehr zweckmäfsig, das Spectrum durch Senkrechtstellen der Spalte oder durch Reduction derselben auf eine kleine helle Fläche in ein lineares zu verwandeln [1]) und dann das Fluorescenzlicht durch ein zweites Prisma, dessen

1) Eine passende Cylinderlinse, die zur Erscheinung dieses Zweckes noch besser ist, stand mir leider nicht zu Gebote.

brechende Kante in der Richtung der Ausdehnung des Spectrums läuft, zu beobachten. Auf diese Weise ist leicht zu erkennen, ob das Spectrum des Fluorescenzlichtes ein continuirliches oder ein unterbrochenes ist; ferner wird auch leicht ungefähr seine Ausdehnung zu erkennen seyn, doch wird es nicht wohl möglich seyn, Anfang und Ende des Fluorescenzspectrums etwas zuverlässig mit Bezugnahme auf die Fraunhofer'schen Linien zu bestimmen; auch kann in diesem Falle nicht so leicht der Einfluſs der verschiedenen erregenden Strahlen auseinander gehalten werden. Das letztere ist mit Hülfe des weiter oben beschriebenen Kastens sehr leicht zu erreichen; durch Verschieben des Deckels kann man nämlich die verschiedenen Strahlen des Spectrums besonders einwirken lassen, und das scharfe Bild der Spalte auf der Flüssigkeitsoberfläche ist dann sehr geeignet, durch ein Prisma analysirt zu werden. Will man nun das Fluorescenzlicht mit dem erregenden Licht vergleichen, so kann man entweder mit dem analysirenden Prisma sich so stellen, daſs man auſser dem Fluorescenzlicht auch von der Oberfläche der Flüssigkeit zurückgeworfenes Licht durch das Prisma in das Auge erhält; oder man kann sich auch, was oft sehr zweckmäſsig ist, des oben erwähnten Milchglases bedienen.

Um über die Natur des Fluorescenzlichtes genauen Aufschluſs zu erhalten, genügt die beschriebene Beobachtung desselben durch ein Prisma nicht, sondern man muſs ein Spectroskop anwenden, das eine genaue Ermittlung der Lichtart gestattet. Es standen mir zwei Spectroskope zu Gebot, beide von der *Société Genevoise pour la construction d'instruments de physique* verfertigt, bei dem gröſseren wurden die Messungen mit Hülfe der Mikrometerschraube des Beobachtungsfernrohres gemacht, ein Theilstrich entsprach 3,6 Secunden; das kleinere hatte die bekannte Einrichtung der photographirten Scale. Das Resultat aller Messungen wurde auf die schon oben erwähnte Scale reducirt. Um nun das Spectrum des Fluorescenzlichtes zu erhalten, war es nöthig eine Einrichtung zu treffen, bei welcher nur das

Fluorescenzlicht und nichts von dem erregenden Licht in den Spectralapparat gelangte. Zu diesem Zwecke wurde die freie Oberfläche der fluorescirenden Flüssigkeit durch Sonnenlicht mit Hülfe von Spiegel und Concentrationslinse stark beleuchtet; von der vom Lichte getroffenen Oberfläche strahlte dann das Fluorescenzlicht nach allen Seiten aus, und es war so leicht, entweder den senkrecht gestellten Collimator des Spectroskopes direct auf die Flüssigkeitsoberfläche zu richten, oder, wenn man es vorzog das Spectroskop horizontal zu lassen, mit Hülfe eines Spiegels das Fluorescenzlicht in den Spectralapparat zu lenken. Bei dieser Anordnung war es leicht, alles directe Licht von dem Eindringen in das Spectroskop abzuhalten und so das Spectrum des reinen Fluorescenzlichtes zu beobachten.

Wenn wir zur Beschreibung der hieher gehörenden Resultate übergehen, so ist vor Allem zu bemerken, daſs das Spectrum des Fluorescenzlichtes bei der Chlorophylllösung dadurch, so viel mir bekannt, fast einzig dasteht, daſs es nahezu aus homogenem Lichte besteht. Während sonst in der Regel die Spectren des Fluorescenzlichtes eine ziemlich bedeutende Ausdehnung haben, beschränkt sich das Spectrum des Fluorescenzlichtes beim Chrorophyll auf eine ganz kleine Strecke im Roth, und selbst in dieser kleinen Strecke sind noch auffallende Unterschiede in der Intensität zu bemerken. Gewöhnlich sieht dieses Spectrum aus wie zwei ungefähr gleich breite rothe an einander liegende Streifen, von welchen der erste weniger brechbare den zweiten bedeutend an Helligkeit übertrifft. Wenn die Spalte eng ist, so sieht man, daſs die beiden Streifen nicht ganz an einander stoſsen, sondern daſs sie durch ein schmales Lichtminimum von einander getrennt sind. Folgende Zahlen, welche die Mittel aus mehreren Beobachtungen sind, geben genau die Lage der Streifen nach Zahlen der oben erwähnten Scale:

Anfang 65
Gränze, wo der helle und weniger helle Streifen
an einander stoſsen 89
nde 117

Fig. 6 Taf. II giebt die Abbildung; auch hier sollte das Grau roth seyn.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob das Fluorescenzlicht, welches durch die weniger brechbaren Strahlen erregt wird, identisch sey mit dem, welches durch die brechbaren Strahlen erregt wird, d. h. ob das rothe Licht der Streifen I, II, III, IV und V gleich sey mit dem der Streifen VI und VII, oder ob etwa der hellere weniger brechbare Theil des Fluorescenzlichtes erregt sey durch die weniger brechbaren Strahlen, und der brechbarere Theil durch die brechbareren Strahlen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden dreierlei Versuche angestellt.

Vorerst untersuchte ich, ob durch die Anwendung absorbirender Medien, besonders gefärbter Gläser, ein Unterschied in den verschiedenen Fluorescenzstreifen bemerkbar sey; es ergab sich, dafs diefs nicht der Fall ist. Rothes Kupferglas läfst das Licht aller sieben Streifen auf gleiche Weise durch, während grünes Chromglas alle auf gleiche Weise zum Verschwinden bringt.

Ferner suchte ich direct das durch rothe und das durch blaue Strahlen erregte Fluorescenzlicht in Bezug auf die Brechbarkeit zu vergleichen. Zu diesem Zwecke warf ich mit zwei an einander aufgestellten Prismen zwei Spectren neben einander auf den Deckel des früher beschriebenen Kastens, und zwar so, dafs die Hälfte der Spalte mit dem Roth des einen, und die Hälfte mit dem Blau des andern Spectrums überdeckt wurde. Das Bild der Spalte wurde dann mit Hülfe einer Linse auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt. Daselbst erhielt man auf diese Weise eine scharf gezeichnete rothe Linie, die zur Hälfte durch rothes und zur Hälfte durch blaues Licht erregt war. Wurde nun diese Linie durch ein Prisma betrachtet, dessen brechende Kante der Linie parallel gestellt wurde, so erschien auch die abgelenkte Linie vollkommen gerade, ohne dafs die geringste Verschiebung der beiden Hälften zu beobachten gewesen wäre. Es folgt auch daraus, dafs das durch Roth und das durch Blau erregte Roth gleicher Natur sind.

Ein dritter Versuch zur Erledigung der gleichen Frage war der folgende: Während mit Hülfe des Spectralapparates das Fluorescenzspectrum beobachtet wurde, liefs man das erregende Sonnenlicht durch verschiedene absorbirende Medien gehen und beobachtete den dadurch auf das Spectrum des Fluorescenzlichtes ausgeübten Einflufs. Geht das erregende Licht durch rothe Kupfergläser, so wird das Fluorescenzlicht geschwächt, und diese Schwächung ist ganz besonders an dem schon ohnediefs bedeutend schwächern brechbarern Theile des Fluorescenzspectrums bemerkbar; doch verschwindet der letztere nicht vollkommen und bleibt auch bei Anwendung des rothen Glases noch sichtbar. Wendet man als Absorbens blaues Kobaltglas oder eine Lösung von Kupferoxydammoniak an, so wird auch in diesem Falle das Fluorescenzspectrum nur als Ganzes geschwächt, und es verbleiben sowohl die äufsere Abgränzung als auch der starke Unterschied der Intensität in beiden Theilen auf ungestörte Weise. Auch aus diesem dritten Versuche folgt, dafs das rothe Fluorescenzlicht des Chlorophylls ganz unabhängig von der Natur des erregenden Lichtes immer die gleiche Beschaffenheit hat.

Bei starker Beleuchtung der fluorescirenden Flüssigkeit sieht man im Fluorescenzspectrum aufser dem beschriebenen Roth auch noch etwas Licht im Grün; es ist diefs offenbar das Spectrum des schon erwähnten grünen Fluorescenzlichtes, es erstreckt sich ungefähr von 160 bis 360.

Lichtabsorption.

Wir haben oben in der historischen Einleitung bemerkt, dafs schon Brewster die verschiedenen dunklen Streifen in dem Absorptionsspectrum bemerkt und verzeichnet hat. Er machte ebenfalls schon auf den grofsen Einflufs aufmerksam, den die Dicke der Schicht auf das Absorptionsspectrum ausübt; doch war noch weiteres zu thun, um ein deutliches Bild des Verhaltens der Substanz in Betreff der Absorption der verschiedenfarbigen Strahlen zu erhalten. Im Jahre

1847 hat Johannes Müller[1]) die Absorption des Lichtes in einer gröfseren Anzahl von farbigen Lösungen bei verschiedener Dicke oder Concentration untersucht und hat zur Darstellung sich einer sehr praktischen graphischen Methode bedient, die seither ganz allgemein angenommen wird. Das Hauptresultat, das durch diese Beobachtungsart erhalten wird, ist die Curve, welche die sämmtlichen Punkte verbindet, bis zu welchen die verschiedenen Strahlen des Spectrums eindringen, und die wir mit Govi[2]) die Absorptionsspectrallinie nennen wollen. Um die eigentliche Bedeutung dieser Curve etwas genauer kennen zu lernen, wird es nöthig seyn, den Vorgang der Absorption von theoretischer Seite etwas ins Auge zu fassen, besonders da in der Wahl der Constanten die als Maafs für die Absorption dient, noch ziemliche Abweichungen bei verschiedenen Autoren vorkommen[3]).

Die Menge des auf die Oberflächeneinheit auffallenden Lichtes sey I_0 und die Menge des in der Tiefe z durch die Flächeneinheit hindurchgehenden Lichtes sey I. Die Schwächung des Lichtes von I_0 auf I beruht offenbar darauf, dafs ein Theil der Lichtintensität, d. h. der lebendigen Kraft, von den schwingenden Aetheratomen an die Körpermoleküle abgegeben wird. Aus theoretischen Gründen sind wir berechtigt, folgende Annahmen für diese Abgabe zu machen, deren Richtigkeit auch experimentell durch die Un-

1) J. Müller. Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten. Pogg. Ann. Bd. LXXII S. 76.

2) Govi. *Sunto d'una nota interno all'assorbimento della luce. Cimento XIX pag.* 116.

3) Herschel. *On light.* No. 484 u. f. — Beer. Bestimmungen der Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. Bd. LXXXVI S. 78. — Zöllner. Photometrische Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. C S. 381. 474. 651. — Bunsen und Roscoe. Photochemische Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. CI S. 235. — Wild. Ueber ein neues Photometer und Polarimeter. Pogg. Ann. Bd. XCIX S. 235. Ueber Lichtabsorption der Luft. Pogg. Ann. Bd. LXXXIV S. 571.

tersuchungen von **Zöllner**, **Bunsen** und **Roscoe** sich erwiesen hat:

1. Die Lichtabgabe mufs der Lichtintensität I proportional seyn; denn nach mechanischen Grundsätzen wird ähnlich wie beim Stofse die Menge der abgegebenen lebendigen Kraft der lebendigen Kraft des einwirkenden Körpers proportional seyn müssen.

2. Wird die Abhängigkeit von der Dicke der Schicht z sich aus der selbstverständlichen Annahme bestimmen lassen, dafs der Verlust in einer unendlich dünnen Schicht dem Differentiale dz proportional seyn mufs.

3. Wird die Abgabe noch abhängen von der molecularen Constitution der Substanz und von der Schwingungsdauer des Lichtes. Hier sind einstweilen keine aprioristischen Voraussetzungen möglich, so dafs wir einfach einen Coëfficienten einführen müssen, der erst aus der Erfahrung zu bestimmen ist. Eine solche Gröfse, welcher bei gegebener Substanz und gegebener Farbe die Lichtabsorption proportional ist, bezeichnen wir mit c, und dann haben wir in Folge der drei ausgesprochenen Sätze die Differentialgleichung

$$dI = - c . I . dz$$

und hieraus:

$$\frac{I_0}{I} = e^{cz} = 10^{mcz}$$

wo e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, und m den Modulus der gemeinen Logarithmen bedeutet. Mit **Bunsen** bezeichnen wir $m . c$ mit a und nennen diese Gröfse den Exstinctionscoëfficienten; es ist derselbe der reciproke Werth der Dicke der Schicht, nach deren Durchstrahlung die Intensität der einfallenden Strahlen auf $\frac{1}{10}$ herabgesunken ist. Wir haben dann:

$$\frac{I_0}{I} = 10^{az}$$

für $z = 1$ sey $I = I_1$ und wir erhalten:

$$\frac{I_0}{I_1} = 10^{a}.$$

Den reciproken Werth von 10^a nennen **Beer** und **Zöll-**

ner den Absorptions- und Schwächungscoëfficienten, Herschel und Wild den Durchtsichtigkeitscoëfficienten und messen an diesem die Durchsichtigkeit eines Körpers; wir halten es für passender, wenn, wie es Bunsen gethan, für die Bezeichnung der Absorption eine Gröſse eingeführt wird, der die Abnahme der Lichtintensität, d. h. die Abgabe von lebendiger Kraft an die körperlichen Molecüle, proportional ist, und es wäre sehr zu wünschen, daſs man sich bei allen Untersuchungen über Strahlenabsorption, gleichgültig ob Wärmewirkungen, Lichtwirkungen oder chemische Wirkungen untersucht werden, auf den Bunsen'schen Exstinctionscoëfficienten vereinigen könnte.

Der Quotient $\frac{I}{I_0}$ wird theoretisch erst bei einer Schicht von unendlicher Dicke gleich Null; doch wird für das Auge eine ganz bestimmte Gränze dann eintreten, wenn I auf die Gränze der Wahrnehmbarkeit herabgesunken ist; diese Gränze sey i. Wir haben dann für die Dicke, bis zu welcher das wahrnehmbare Licht eindringt:

$$z_1 = \frac{\log \frac{I_0}{i}}{a}$$

es wird somit die Gröſse z_1 dem a umgekehrt proportional seyn; bezeichnen wir für die verschiedenen Farben unter der Voraussetzung des Gleichbleibens von I_0 und i die Werthe von z_1 und tragen dieselben als Ordinaten auf ein als Abscissenlinie dienendes Spectrum auf, so erhalten wir die theoretisch richtige Absorptionsspectrallinie; und es ist nun noch die Frage zu beantworten, in wie fern es möglich sey, dieselbe mit hinlänglicher Annäherung direct aus der Beobachtung zu erhalten. Es wird dieſs möglich seyn in so fern, als wir erstens auf den Körper, dessen Lichtabsorption studirt wird, ein Spectrum können auffallen lassen, dessen absolute Intensität nach lebendiger Kraft gemessen durch alle Farben hindurch die gleiche ist, und als wir zweitens für alle Farben die gleiche Gränze der Sichtbarkeit haben. Daſs diese beiden Bedingungen nicht zu

erfüllen sind, ja daſs wir sogar nicht einmal im Stande sind, mit einiger Zuverlässigkeit zu bestimmen, wie weit die vorkommenden Verhältnisse von dem angestrebten Ideale abweichen, ist hinlänglich bekannt; unsere Aufgabe muſs daher die seyn: die Bedingungen aufzustellen, unter welchen eine Aenderung von I_0 und i auf den Werth von z_1 einen möglichst geringen Einfluſs ausübt; es wird dieſs offenbar dann eintreten, wenn das Verhältniſs von $\frac{I_0}{i}$ ein sehr groſses ist, das heiſst, wenn das ursprünglich auffallende Licht so stark ist, daſs es auf einen sehr kleinen Bruchtheil abgeschwächt werden muſs, bis es nicht mehr auf das Auge wirkt. Nehmen wir, um dieſs an einem Zahlenbeispiel zu zeigen, an, das Verhältniſs $\frac{I_0}{i}$ sey tausend, so wird eine Steigerung dieses Verhältnisses bis auf das Zehnfache, also auf 10,000, sey es in Folge einer Zunahme der Intensität des auffallenden Lichtes oder einer Abnahme der Gränze der Sichtbarkeit (d. h. einer Zunahme der Empfindlichkeit des Auges), die Tiefe des Eindringens z_1 nur in dem Verhältniſs von 4 : 3 ändern. Es wird somit rathsam seyn, mit starkem Lichte zu arbeiten, und es wird dann auch hauptsächlich nur in der intensiv leuchtenden Gegend des Spectrums die Absorptionsspectrallinie mit hinlänglicher Genauigkeit zu bestimmen seyn, während in den Gegenden, wo die ursprüngliche Lichtintensität schwach ist, z. B. im Violett, und wo auſserdem das Auge auch weniger für das Licht empfindlich ist, die aus der Beobachtung erhaltenen z_1 verhältniſsmäſsig zu klein ausfallen müssen.

Nach dieser für das richtige Verständniſs der folgenden Resultate nöthigen Ausschweifung kommen wir zu der Beschreibung der Beobachtungen über die Lichtabsorption in der Chlorophylllösung. Zuerst wurde ein ätherischer Auszug aus frischen Hollunderblättern untersucht, und das Resultat ist in der besprochenen Methode in Taf. II Fig. 8 dargestellt, wobei auch versucht wurde, den allmähligen Uebergang von Hell zu Dunkel sowie die verschiedenen

Grade des Halbdunkels wiederzugeben. Das Material zu der graphischen Darstellung wurde dadurch erhalten, dafs für etwa 30 verschiedene Dicken oder auf Dicken rückführbare Concentrationsgrade mit Hülfe des oben erwähnten gröfseren Spectralapparates die Absorptionsspectren ermittelt wurden; die Gränzen zwischen Hell und Dunkel oder die Lage der Absorptionsstreifen wurden mit einer Mikrometerschraube gemessen; gewöhnlich wurde mit Sonnenlicht gearbeitet, was ermöglichte, alle Messungen direct auf die Fraunhofer'schen Linien zu beziehen. Aus dem Bilde geht nun vorerst sehr deutlich hervor, dafs das äufserste Roth sehr vollkommen durchgeht, und dafs für diese Strahlen die Chlorophylllösung höchst durchsichtig ist; die Linien *A* und *a* sind immer sehr deutlich sichtbar, und es dürfte somit die Absorption an dem rothen Ende, die in den Zeichnungen von Ångström und Harting angegeben ist, kaum als eine specifische Absorption des Chlorophylls betrachtet werden. Bei sehr concentrirten Lösungen, die man gut erhalten kann, wenn man das aus warmer alkoholischer Lösung durch Abkühlung gefällte Chlorophyll in Aether löst, rückt die Gränze zwischen Hell und Dunkel noch mehr nach dem rothen Ende des Spectrums vor; so zeigt z. B. eine Lösung bei einer Schicht von 74^{mm} Dicke den Beginn der Absorption schon vor *B* bei 60, eine andere noch stärkere von $35{,}8^{mm}$ Dicke schon bei 58. Die relative Menge des in Lösungen enthaltenen Farbstoffes liefse sich leicht auf dem Wege der Spectralanalyse dadurch bestimmen, dafs man die Verdünnungsgrade ermittelte, welche bei den verschiedenen Lösungen die Gränze auf die gleiche Zahl bringen. Das Grüne geht, wie die Zeichnung zeigt, anfänglich in bedeutender Menge durch, wird aber bei zunehmender Dicke vollkommen absorbirt. Es ist selbstverständlich, dafs in diesem Verhalten gegenüber den rothen und grünen Strahlen der Grund liegt für den bekannten Umstand, dafs die Chlorophylllösung im durchfallenden Lichte in dünner Schicht schön grün und in dicker Schicht prachtvoll roth ist. Zwischen den Linien *B* und *C* ist die Absorption au-

ſserordentlich stark, und in schwächeren Lösungen oder dünnen Schichten giebt sich dieſs als ein verhältniſsmäſsig scharf begrenzter sehr dunkler Absorptionsstreif zu erkennen. Die stärkste Absorption ist in der Gegend von 82 gerade da, wo auch das Maximum der Fluorescenz stattfindet. Es war Stokes, der zuerst auf den innigen Zusammenhang von Fluorescenz und Lichtabsorption aufmerksam machte, indem er zeigte, daſs überall da, wo Fluorescenzlicht ausstrahlt, das erregende Licht durch Absorption verschwindet. Dieser schon durch allgemeine mechanische Gründe geforderte Zusammenhang zeigt sich nun auch sehr deutlich bei unseren Messungen, indem mit der Absorption die Stärke zunimmt, und an gleicher Stelle beide ihr Maximum haben; es unterliegt somit keinem Zweifel, daſs der besprochene Absorptionsstreif zwischen *B* und *C* dem Fluorescenzstreif I entspricht, wir geben daher auch ihm die Nummer I. Es wird derselbe, wie zu erwarten, von allen Beoachtern erwähnt, er befindet sich in der Zeichnung von Brewster; Stokes bezeichnet ihn mit 1, und Ångström mit I. Der Absorptionsstreif II, der dem Fluorescenzstreif gleicher Nummer entspricht, liegt etwa in der Mitte zwischen *C* und *D*; bei sehr verdünnten Lösungen, die noch deutlich den Streif I zeigen, ist er nicht mehr zu sehen; ebenso auch nicht in starken Lösungen, da er dann mit Streif I zusammen eine breite Bande bildet und er bei weiterer Verdünnung als selbstständiger Streif sich ablöst. Auch dieser zweite Streif befindet sich in der Tafel von Brewster; Stokes bezeichnet ihn mit der Zahl 2, Ångström mit II. Der Absorptionsstreif III, welcher dem Fluorescenzstreif III entspricht, liegt etwas nach *D*; in der Zeichnung von Brewster, wie ich dieselbe interpretire, befindet er sich nicht; Stokes bezeichnet ihn mit 3; Ångström giebt ihn etwas schwach an im Spectrum des grünen Auszuges des Infusionsthierchens *Euglena viridis*; bei Harting findet er sich in den Zeichnungen No. 17, No. 18 und No. 19, die sich auf ätherische Auszüge des Blattgrüns von *Syringa vulgaris* und *Spirogyra maxima* beziehen. Ein weiterer Absorptionsstreif,

den ich mit IV bezeichne, tritt sehr früh selbstständig auf und trennt das duchgelassene Grün in zwei ungefähr gleiche Theile. Dieser Streif entspricht offenbar dem Fluorescenzstreif IV, er ist sehr deutlich in der Brewster'schen Zeichnung angegeben; Stokes bezeichnet ihn mit 4; Ångström mit III; Harting verzeichnet ihn in seinen sämmtlichen Abbildungen. Die vier beschriebenen Absorptionsstreifen sind auch deutlich in der Zeichnung von Thudichum. Der Absorptionsstreif, welcher dem Fluorescenzstreif V entspricht, befindet sich nicht in unserer Zeichnung; es mufs uns diefs auch nicht wundern, da ja in frischen Lösungen der Fluorescenzstreif V nicht existirt, sondern nur dem modificirten Blattgrün angehört. Der Absorptionsstreif, der dem Fluorescenzstreif VI entspricht, ist aus unserer Zeichnung nicht sehr deutlich zu sehen; eine genaue Besichtigung der Absorptionsspectrallinie zeigt jedoch, dafs die Curve bei VI einen Maximalpunkt hat, und dafs nachher eine kleine Einbiegung folgt, welche VI von VII trennt. Wenn man mit der Verdünnung langsam fortschreitet, so kann man leicht den Punkt erreichen, wo im Spectralapparat die Absorption bei VI als ein besonderer Streif sich zu erkennen giebt; die Messung an einer frischen ätherischen Lösung ergab, dafs er sich von 446 bis 543 erstreckt. Dieser Absorptionsstreif VI findet sich, so viel mir bekannt, bei keinem früheren Autor angegeben, was auch sehr begreiflich ist, da man den Verdünnungsgrad, wo er von VII als selbstständiger Streif abgetrennt ist, ziemlich sorgfältig suchen mufs. Der Absorptionsstreif, der dem Fluorescenzstreif VII entspricht, und der somit auch diese Nummer erhält, ist in unserer Zeichnung an dem Wiederansteigen der Absorptionsspectrallinie bis zum Tangiren der Horizontallinie und einer darauf folgenden schwachen Senkung nach dem violetten Ende hin zu erkennen. Sobald die Concentration der Lösung etwas stark, oder die Schicht etwas dick ist, erstreckt sich die Absorption auf die ganze brechbare Hälfte des Spectrums; bei schwacher Lösung oder dünner Schicht ist jedoch sehr deutlich zu erkennen, dafs in dem Violett

nach der Linie *G* die Absorption wieder geringer wird, und es tritt dann ein abgegränzter Absorptionsstreif auf, der etwa von 600 bis 665 geht, und dessen Mitte ein wenig vor *G* liegt an derselben Stelle, wo auch der Fluorescenzstreif VII das Maximum seiner Intensität hat. Der Streif VII ist überall erwähnt, wo die Absorption des Blattgrüns beschrieben ist; Ångström, Harting, Thudichum als Absorption des brechbareren Theiles des Spectrums überhaupt, bei Brewster und Stokes jedoch als abgegrenzter Streif; der letztere giebt ihm die Nummer 5. Die Reihenfolge der Absorptionsstreifen läfst sich leicht bestimmen, wenn man sieht, wie die Streifen nach einander bei stärker werdender Verdünnung verschwinden. Bei weitem am stärksten ist die Absorption bei I, dann folgen der Stärke nach wie bei der Fluorescenz VII, VI, II, III und IV.

Wir kommen nun zu der Beantwortung der Frage, in wie fern die Absorptionserscheinungen uns zu der Annahme verschiedener Chlorophyllsorten berechtigen. Die Vergleichung der Resultate, die andere Forscher und wir selbst unter sehr mannigfachen Umständen erhalten haben, deutet dahin, dafs auch hier, wie wir diefs schon bei der Besprechung der Fluorescenzerscheinungen angedeutet haben, durchaus nichts vorliegt, was uns mit Sicherheit auf eine Aenderung der optischen Eigenschaften je nach dem Ursprung oder dem Lösungsmittel schliefsen läfst. Jedoch zeigen sich auch hier sehr merkbare Aenderungen, die einer Modification des Blattgrüns zuzuschreiben sind, und die selbstverständlich mit der schon oben besprochenen Aenderung der Fluorescenzerscheinung vollkommen parallel gehen; nur ist einiges, besonders die Verschiebung der Streifen, bei der Absorptionserscheinung leichter als bei der Fluorescenzerscheinung durch Messung zu constatiren. Die Verschiedenheiten, die in Betreff der Absorption bei dem modificirten Blattgrün gegenüber dem frischen auftreten, betreffen drei Punkte, nämlich: 1) das Verschwinden vorhandener Streifen und das Auftreten neuer, 2) die Aenderung

in der Reihenfolge in Bezug auf Intensität und 3) die Verschiebung von Streifen.

Bei dem modificirten Blattgrün tritt ein neuer Streifen auf; er entspricht dem Fluorescenzstreif V und erhält somit auch diese Nummer. Schon bei einer Lösung aus Blättern, die nach dem Zerhacken einige Zeit in Wasser lagen und dann erst mit Aether ausgezogen wurden, war dieser Absorptionsstreif V ganz schwach zu sehen; sehr stark und deutlich trat derselbe auf bei einer ein Jahr alten Chlorophylllösung; wurde diese Lösung noch mäfsig stark genommen, so ging der Streif von 328 bis 417, wurde die Lösung dann etwas verdünnt, so wurde er schmäler und ging nur von 342 bis 404. Brewster, Stokes und Harting erwähnen dieses Streifens V nicht, jedoch scheint der Streif III in der Zeichnung, die Ångström für das Absorptionsspectrum des Auszuges aus *Trifolium pratense* giebt, diesem Streif zu entsprechen. Auch ist der Streif V deutlich verzeichnet in der Abbildung von Thudichum, was sich daraus erklärt, dafs er die alkoholische Chlorophylllösung mehr als ein Jahr vor der Untersuchung hatte stehen lassen. — Die Streifen VI und VII sind bei dem modificirten Blattgrün nicht zu erkennen; bei demselben erstreckt sich die Absorption auf den ganzen brechbaren Theil des Spectrums, und bei fortschreitender Verdünnung haben wir kein Auftreten selbstständiger Streifen, sondern es rückt einfach, wie diefs bei vielen andern absorbirenden Medien geschieht, der Beginn des Dunkel immer mehr nach der violetten Seite zurück.

Die Reihenfolge in Bezug auf die Intensität der Absorption ist bei dem modificirten Blattgrün auch vollkommen geändert; auch hier ist bei I die Absorption bei weitem am stärksten; darauf folgt der Stärke nach die Absorption im brechbarern Theile des Spectrums, die, wie wir gesehen, keine besondern Streifen giebt und gewissermafsen den vereinten Streifen VI und VII der frischen Lösung entspricht. Dann folgt der Streif IV und gleich darauf der

fast ebenso starke Streif V. Der Streif II ist sehr merklich schwächer als V, und ganz schwach ist Streif III.

Eine Verschiebung giebt sich in schwachem Grade zu erkennen bei Streif I, indem der Beginn der starken Absorption nach dem rothen Ende etwas verrückt. In dem schon erwähnten Auszuge aus zerhackten Blättern, die einige Zeit in Wasser gelegen hatten, begann bei einer Lösung, die schon deutlich die Ablösung des Streifs II von dem Streif I zeigte, der Streif I schon etwas vor *B* etwa bei 59. Eben begann bei der ein Jahr alten Chlorophylllösung die Absorption vor *B* bei 62, als I und II schon durch einen hellen Zwischenraum getrennt waren, der von 119 bis 136 ging; bei einer frischen Lösung hätte in diesem Fall I erst bei 70 begonnen. Sehr ausgesprochen und charakteristisch ist die Verschiebung, die Streif III durch die Modification erleidet; während derselbe in der frischen Lösung näher bei II als IV liegt, rückt er bei einer alten Lösung so viel näher zu IV, dafs der Zwischenraum II — III etwa doppelt so grofs wird als der Zwischenraum III — IV; eine Messung bei der ein Jahr alten Lösung gab ihm die Lage 221 bis 241. Die Abschwächung des Streifens III im Gelb und seine Verschiebung ins Gelbgrün, so wie das Auftreten des Streifs V im Blaugrün giebt die Erklärung für den Umstand, dafs das modificirte Blattgrün bei dünner Schicht im durchfallenden Lichte nicht mehr wie das frische schön grün, sondern grüngelb ist.

Es entsteht nun die Frage, ob die erwähnten Veränderungen immer auf die gleiche Weise mit einander eintreten, und wir somit nur verschiedene Entwicklungsstufen einer einzigen Modification vor uns haben, oder ob verschiedene Modificationen neben einander hergehen. Einen bestimmten Entscheid vermag ich in dieser Beziehung nicht zu thun. Zur genauen Erörterung dieser Frage und zum näheren Studium der Modification, die das für die belebte Natur so äufserst wichtige Blattgrün erleidet, würde es sich lohnen, die Aenderungen der optischen Eigenschaften unter verschiedenen Einflüssen über einen längern Zeitraum bei

der gleichen Lösung zu verfolgen; auch eine sorgfältige optische Untersuchung der Derivate des Chlorophylls, die Fremy, Filhol[1]) und Andere dargestellt haben, wäre sehr wünschenswerth. Es würde mir zur Befriedigung gereichen, wenn die vorliegende in manchen Punkten noch sehr lückenhafte Arbeit zu einer solchen Untersuchung die Veranlassung bieten sollte.

Aus den beschriebenen Beobachtungen geht klar hervor, dafs bei der Chlorophylllösung die Absorptionsstreifen, was Lage und Intensität betrifft, genau entsprechen; und zwar entspricht nicht nur, was aus mechanischen Gründen sogar nothwendig ist, jeder Stelle der Fluorescenz auch eine Absorption, sondern auch umgekehrt ist die ganze Absorptionserscheinung durch die Fluorescenz bedingt, d. h. alles absorbirte Licht strahlt in anderer Form als Fluorescenzlicht wieder aus. Sehr augenscheinlich zeigt sich, wie diefs schon Stokes erwähnt hat, der besprochene Zusammenhang, wenn man das Eindringen der Fluorescenz durch die seitliche Glaswand betrachtet, während das Spectrum auf die Oberfläche geworfen wird: je intensiver die Fluorescenzerscheinung ist, um so mehr bleibt dieselbe oberflächlich, was sich besonders beim Streif I und in etwas geringerem Grade bei VI und VII zeigt; bei diesen beiden letztern Streifen ist noch in Betracht zu ziehen, dafs die Lichtintensität überhaupt viel schwächer ist. Zwischen den Streifen dringt die Fluorescenz tiefer ein, und so erhält man direct, wenn auch in etwas unbestimmten Umrissen, das Bild der Absorptionsspectrallinie.

Bei der Besprechung der Fluorescenzerscheinung haben wir gesehen, dafs das *feste Chlorophyll* sowohl in den Blättern als auch, wenn es aus einer Lösung niedergeschlagen ist, keine Spur von Fluorescenz zeigt; es ist somit zu erwarten, dafs auch in Bezug auf das Absorptionsspectrum das feste Chlorophyll eine ganz andere Erscheinung darbieten werde als die Lösung des gleichen Stoffes. Diefs

1) Filhol. *Recherches sur la matière colorante verte des plantes. Ann. de chim. et phys.* (4) *XIV*, p. 332.

zeigt sich nun auch aufs Deutlichste. In den Absorptionsspectren verschiedener Blätter sowie auch des auf Papier niedergeschlagenen festen Chlorophylls habe ich nie etwas anderes bemerken können als einen Absorptionsstreif im Roth und eine Absorption, die sich vom Blaugrün an gleichförmig über den brechbareren Theil des Spectrums erstreckt, und zwar liegt der Absorptionsstreif des festen Chlorophylls ganz anders als der Streif I, nämlich um eine sehr merkliche Gröfse nach der weniger brechbaren Seite gerückt; er beginnt schon bei der Zahl 57, geht als ganz dunkler Streif bis zu der Zahl 85, und dann schliefst sich daran noch ein Halbschatten, der etwa bis zu 108 geht. Die Absorption im brechbareren Theile des Spectrum beginnt natürlich je nach der Dicke der absorbirenden Schicht an verschiedenen Stellen, bei dickeren Schichten schon bald nach *E*, bei dünneren erst etwas vor *F*; auch liegt bei gleicher Stoffmenge diese Gränze in dem festen Chlorophyll weiter nach dem rothen Ende zu als in der Lösung; das heifst das gelöste Chlorophyll läfst die grünblauen Strahlen leichter durch als der feste Stoff. Während ferner bei der Lösung die Absorption der blauen und violetten Strahlen in der Gegend von *G* ein Maximum erreicht, und die zwischen *G* und H_1 liegenden Strahlen verhältnifsmäfsig wieder leichter durchgehen, zeigt das ungelöste Chlorophyll nie im blau-violetten Theile des Spectrums einen Absorptionsstreif, sondern es nimmt die Absorption nach dem violetten Theile hin immerfort zu. Taf. II Fig. 9 giebt ein Bild dieses Absorptionsspectrums.

Von diesem ganz verschiedenen Aussehen der Absorptionsspectren des gelösten und des festen Chlorophylls kann man sich besonders auf zwei Arten sehr deutlich und augenscheinlich überzeugen. Entweder nämlich indem man zugleich in dem Spectralapparat die beiden Spectren über einander erzeugt, oder dadurch, dafs man das niedergeschlagene Chlorophyll auf ein durchscheinendes dünnes Papier gestrichen vor die Spalte des Spectralapparates bringt und, während man beobachtet, das Papier mit Aether benetzt;

man sieht dann sehr deutlich, wie zuerst in Folge der Auflösung das Absorptionsspectrum des festen Chlorophylls in das des gelösten übergeht, und wie dann wieder in Folge des Verdampfens des Aethers das Bild des ersten Spectrums zurückkehrt.

Wie wir früher gesehen, ist bei der Chlorophylllösung die Absorption ganz durch die Fluorescenzerscheinung bedingt; das heifst, das absorbirte Licht strahlt in anderer Form als Fluorescenzlicht wieder aus. Bei dem festen Chlorophyll findet keine Fluorescenz statt; es mufs also dort das absorbirte Licht eine andere Verwendung finden; theilweise mag dasselbe in Wärme umgesetzt werden, doch ist gewifs auch die Vermuthung gerechtfertigt, dafs die Verwendung des Lichtes zu chemischer Arbeit bei der Erklärung der Absorptionserscheinung des festen Chlorophylls ein wirksam auftretender Factor sey.

Das Stokes'sche Gesetz.

Bekanntlich hat zuerst Stokes ein Gesetz aufgestellt, das sich auf die Abhängigkeit der Brechbarkeit des bei der Fluorescenz ausstrahlenden Lichtes von der Brechbarkeit der erregenden Strahlen bezieht. Sein Gesetz sagt, dafs die Brechbarkeit des einfallenden Lichtes die obere Gränze sey der Brechbarkeit der Bestandtheile des dispergirten Lichtes, (d. h. des Fluorescenzlichtes). Es bleibt uns nun noch die Frage zu erledigen, in wie fern sich dieses Gesetz bei unserer Untersuchung der Fluorescenz als richtig erwiesen hat. Das dasselbe für die Streifen II bis VII gilt, liegt auf der Hand, doch mufs noch etwas näher untersucht werden, wie sich der bei weitem stärkste Streif I zu der oben besprochenen hellern Hälfte des Fluorescenzspectrums verhält. Der Umstand, dafs die Fluorescenz schon beginnt mit der Zahl 53, dafs also dieser Zahl die geringste Brechbarkeit des erregenden Lichtes entspricht, während der deutliche Anfang des Spectrums des Fluorescenzlichtes erst bei der Zahl 65 liegt, könnte zu dem Schlusse verleiten, dafs bei

der Wirkung der rothen Strahlen auf die Chlorophylllösung eine Aenderung der Brechbarkeit in dem umgekehrten Sinne stattfinde, als diefs ganz allgemein bei den verschiedensten Fluorescenzerscheinungen von Stokes nachgewiesen worden ist. Diesen Schlufs würden wir für vollkommen unberechtigt halten. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes wird immer verhältnifsmäfsig schwach seyn müssen, und es ist defshalb natürlich, dafs seine Gränzen etwas reducirt sind; die Zahl 65 giebt uns daher die Stelle an, wo das Fluorescenzlicht mit etwas stärkerer Intensität auftritt, und es stimmt diefs überein mit der Gegend, wo auch die Erregung der Fluorescenz anfängt stark zu werden. Dieses Zusammenfallen sieht man am deutlichsten, wenn man in dem Spectralapparate zugleich übereinander das Fluorescenzspectrum und das Absorptionsspectrum erzeugt; bei richtiger Wahl der Concentration der absorbirenden Flüssigkeit kann man es leicht dazu bringen, dafs der Anfang des Absorptionsstreifs I genau in gleicher Linie liegt mit dem Anfang des Fluorescenzspectrums. Dieses in Bezug auf Brechbarkeit gleichzeitige Auftreten der Strahlen, die stark erregen, und der Strahlen, die erregt sind, sowie der Umstand, dafs die Mitte des hellen Theiles des Fluorescenzspectrums (72) nur sehr wenig vor der Stelle (82) liegt, wo auch die Fluorescenzerregung und Absorption im Maximum sind, sprechen sehr deutlich dafür, dafs hier bei dem Streif I erregende und erregte Strahlen sehr nahezu von gleicher Brechbarkeit sind; so dafs wir also bei der Chlorophylllösung den jedenfalls sehr bemerkbaren Vorgang haben, dafs das ganze gleiche Fluorescenzlicht einerseits in den Streifen II bis VII erregt ist durch das Licht von theilweise sehr abweichender Brechbarkeit, und anderseits in dem Streif I durch Licht von fast gleicher Brechbarkeit; in dem letzteren Falle ist die Erregung bedeutend mächtiger. Dieses Verhältnifs kann sehr anschaulich durch einen Versuch mit Hülfe des oben beschriebenen Kastens gemacht werden, wenn man durch die Spalte des Deckels nach einander die verschiedenen Theile des Spectrums gehen läfst,

das Bild der Spalte des Deckels auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt, den Trog der Länge nach zur Hälfte mit dem Milchglasè bedeckt, das Niveau der Flüssigkeit mit dem Milchglase genau in eine Ebene bringt und nun durch ein Prisma die gerade Linie betrachtet, die zur Hälfte aus erregendem und zur Hälfte aus Fluorescenzlicht besteht.

In der vorliegenden Abhandlung hatten wir nur die Absicht, die Beobachtungsresultate über die optischen Eigenschaften des Chlorophylls im Zusammenhange vorzulegen; bei der in der nächsten Zeit nachfolgenden Besprechung ähnlicher Untersuchungen, die wir bei mehreren anderen Körpern angestellt haben, wird sich die Gelegenheit bieten, des Näheren zu beleuchten, wie sich die optischen Eigenschaften der Chlorophylllösung zu denjenigen anderer fluorescirender Körper verhalten, so wie auch einige Fragen mehr theoretischer Natur zu besprechen.

Basel, Juni 1870.

V. *Ueber die Zusammensetzung der Meteoriten von Shalka und von Hainholz;*
von C. Rammelsberg.

(Aus d. Berichten d. Berl. Akad. d. Wiss.)

Die *Meteorite*, mineralische Massen, welche aus dem Weltraum auf die Oberfläche der Erde gelangen, bieten in Betreff ihres Ursprungs und ihrer Bewegung der Astronomie, hinsichtlich der ihren Fall begleitenden Erscheinungen der Physik Stoff zu wichtigen Erörterungen dar. Das Interesse, welches sie an und für sich als Bruchstücke kosmischer Substanzen haben, steigert sich, wenn wir ihre materielle Natur erforschen und sie mit den tellurischen Substanzen vergleichen. Mineralogische Beobachtung und chemische Untersuchung führen uns zur Kenntnifs dieser ihrer mate-

riellen Natur, und schon liegt ein werthvolles Material vor, genügend, um daraus Schlüsse und Vergleiche abzuleiten; allerdings unvollständig, insofern wir von manchen Meteoriten noch keine genaue Untersuchung haben.

So weit unsere Erfahrung reicht, steht fest, dafs die Elemente der Meteorite nur solche sind, die auf der Erde vorkommen. Es ist ferner ausgemacht, dafs diese Elemente in ihnen ganz in gleicher Art zu bestimmten Verbindungen gruppirt sind, wie in den Mineralien. Die Mineralien der Meteorite sind aber auch nach Form und Zusammensetzung ident mit gewissen wichtigen und weit verbreiteten Mineralien, welche in den älteren krystallinischen und in den neueren vulkanischen Gesteinen vorkommen. Es sind Silikate von Eisen, Magnesia, Kalk, Thonerde und wenig Alkali.

Eine grofse Zahl von Meteoriten, aber nicht alle, enthält freilich *metallisches*, nickel- und phosphorhaltiges *Eisen*, dessen Vorkommen auf der Erde nicht nachgewiesen, dessen Existenz überhaupt in den uns zugänglichen oberflächlichen Theilen der Erdmasse deswegen nicht wahrscheinlich ist, weil es den Angriffen von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure, welche in diesen oberen Theilen der Erdrinde fast überall chemische Processe hervorrufen, keinen Widerstand leisten, sich oxydiren würde. Man kann mit Sicherheit behaupten, dafs jene Agentien auf die Meteorite, bevor dieselben in den Bereich der Erde gelangen, noch nicht eingewirkt haben.

Die Meteorite sind den tellurischen Gebirgsarten vergleichbar; ihre Eintheilung und Unterscheidung beruht also auf der Natur der sie bildenden Mineralien. Auch bei ihnen giebt es wesentliche und accessorische Gemengtheile, und zu diesen letzteren gehören Schwefeleisen uud Chromeisenerz.

Gustav Rose hat nach diesem allein richtigen Princip die Meteorite in Gruppen gebracht [1]), und diese mit be-

1) Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten. Abh. der Berliner Akademie vom Jahre 1863.

sonderen Namen belegt. Eine solche Gruppe ist wohlbegründet, wenn wir die Gemengtheile des Ganzen, d. h. die einzelnen Mineralien, genau kennen. Diefs gilt z. B. von den *Pallasiten*, deren Typus die bekannte Pallasmasse bildet: *Meteoreisen* mit eingewachsenen *Olivin*krystallen. Es gilt ebenso von den *Eukriten*, welche aus *Augit* und *Anorthit* bestehen, ein Resultat, welches von G. Rose schon 1825 durch mineralogische Beobachtung begründet, von mir später durch die chemische Analyse festgestellt wurde.

Wo aber über die Natur der Mineralien noch Zweifel herrschen, wo die Feinheit der Gemengtheile der Beobachtung hinderlich ist, wo die Seltenheit des Materials Untersuchungen verhindert hat, sind diese Gruppen nicht scharf definirt, und ihre Festellung ist erst durch neue Arbeiten zu hoffen. Zu diesen Gruppen oder Abtheilungen gehören z. B. Chondrit, Howardit, Chladnit und Shalkit.

Ich will heute die Aufmerksamkeit zunächst auf den *Shalkit* lenken, und durch die Resultate meiner Untersuchung darthun, dafs auch diese Art von Meteoriten jetzt als sicher festgestellt betrachtet werden kann.

I. Der Meteorit von Shalka.

G. Rose nennt den am 30. November 1850 bei Shalka in Bengalen gefallenen Stein, der beim Fall in viele Stücke zersprang, und wovon das meiste in Calcutta und im British Museum sich befindet, Shalkit, indem er ihn also für verschieden von allen übrigen erklärt. Ich brauche nicht auf die äufseren Charaktere der kleinkörnigen Masse einzugehen, weil dieselben von Haidinger und von G. Rose ausführlich beschrieben sind. Aber es ist bemerkenswerth, dafs Ersterer das Ganze, in welchem kleine Krystalle von Chromeisenerz eingewachsen sind, trotz wechselnder Färbung, nur für *ein* Mineral hält, welcher Meinung G. Rose nicht beitritt, theils aus mineralogischen Gründen, theils deswegen, weil das feine Pulver des Meteorsteins von Säuren theilweise zersetzt wird, wie er sich überzeugte, so dafs er Olivin, und

zwar in überwiegender Menge, als Gemengtheil des Shalkits voraussetzt.

Nun ist dieser Meteorit allerdings von C. v. Hauer[1]) analysirt worden, welcher (nach Abzug von Chromeisenerz) fand:

			Sauerstoff
Kieselsäure	57,66		30,75
Eisenoxydul	20,65	4,59	
Magnesia	19,00	7,60	12,63
Kalk	1,53	0,44	
	98,84.		

Die Analyse ist an sich wegen des Verlustes von 1,2 Proc. den man nicht zu deuten vermag, nicht recht befriedigend. Hält man sich an die Zahlen, so ist es ein dem Olivin und dem Broncit qualitativ gleiches Silikat, mit dem Sauerstoffverhältnifs 1 : 2,435 oder nahe = 1 : 2,5.

Während nun Haidinger in dieser angeblich zwischen einem Bi- und Trisilikat stehenden Verbindung ein bestimmtes, von ihm Piddingtonit genanntes Mineral sehen will, nimmt G. Rose das Ganze als ein Gemenge von Singulosilikat von Mg und Fe (Olivin) und von Trisilikat von Mg (Shepardit) und zwar in dem Verhältnifs

$$\left\{\begin{matrix} 2\,Mg^2\,Si^3\,O^8 \\ R^2\,Si\,O^4 \end{matrix}\right\} \text{ Sauerstoff} = 1 : 2,33$$

wiewohl

$$\left\{\begin{matrix} 5\,Mg^2\,Si^3\,O^8 \\ 2\,R^2\,Si\,O^4 \end{matrix}\right\} \text{ Sauerstoff} = 1 : 2,43$$

der Analyse am nächsten kommen, und

$$\left\{\begin{matrix} 3\,Mg^2\,Si^3\,O^8 \\ R^2\,Si\,O^4 \end{matrix}\right\} \text{ Sauerstoff} = 1 : 2,5$$

die nächst einfachste Proportion geben würde.

Aber aus zwei Gründen ist diese Deutung unannehmbar. Zuvörderst beruht die Annahme des als Shepardit bezeichneten Trisilikats von Mg auf der Voraussetzung, dafs ein solches Silikat wirklich existire, und die Hauptmasse der Chladnite, zunächst des Steines von Bishopville, ausmache; allein die Analysen von Shepard und von Sar-

1) Wien. Akad. Berichte Bd. 41.

torius, welche zu diesen Annahmen Veranlassung gegeben haben, sind durch meine späteren Versuche, durch die von Smith und die Schmelzresultate Daubrée's als völlig unrichtig nachgewiesen, die Substanz ist Bisilikat von Magnesia, ist *Enstatit*, wie Kenngott schon längst vermuthet hat, ein in den Meteoriten mehrfach auftretendes Glied der Augitgruppe, welches sich zum Augit verhält, wie Forsterit zu Olivin.

Aber es ist überhaupt kein Magnesiatrisilikat im vorliegenden Fall anzunehmen, denn da in Hauer's Analyse das Atomverhältnifs von Fe : Mg (Ca) = 4 : 7, also nahe 1 : 2 ist, so würde der Olivin *gar keine Magnesia* enthalten, ja nach den beiden letzten Formeln würde das Trisilikat *selbst eisenhaltig* seyn müssen.

Wir müssen auf Hauer's Analyse zurückkommen. Läfst sich auch aus den mitgetheilten Zahlen kein Grund, sie anzuzweifeln entnehmen, so lehrt doch die Erfahrung, dafs die Analyse von magnesiareichen Silikaten immer unrichtig ausfällt, wenn man versäumt, die Kieselsäure noch besonders zu prüfen. Ich habe bei den Hornblenden den Beweis dafür geliefert. Es bedurfte also für den Stein von Shalka einer neuen Untersuchung, und eine solche wurde dadurch möglich, dafs G. Rose mit gewohnter Liberalität von den wenigen Fragmenten, welche die hiesige Sammlung besitzt, mir die nöthige Menge zur Verfügung stellte.

An ein Auslesen der einzelnen Körner der durch den Fingerdruck leicht zerreiblichen Masse war nicht zu denken. Ich suchte, wie ich schon früher bei Bishopville gethan, durch Schlämmen des feinen Pulvers mit Wasser und Analyse des leichteren und des schweren Theils zu entscheiden, ob das Ganze aus *einem* Silikat oder aus mehreren bestehe.

Der *schwerere* (gröbere) Theil wurde mit Fluorammonium und Schwefelsäure aufgeschlossen; seine Menge betrug nur 0,78 Grm. Der *leichtere* Theil wurde mit reiner Schwefelsäure, der $\frac{1}{3}$ Wasser zugesetzt war, in ein Glasrohr eingeschmolzen, und einige Zeit auf 200° erhitzt. Dabei blieb das Feste pulvrig. Die saure Flüssigkeit war durch

Chromgehalt grün. Zu diesem Versuch konnten 2 Grm. verwendet werden.

Was zunächst diesen leichteren Theil betrifft, so zeigte sich, dafs die Säure nur *wenig* Silikat zersetzt hatte, was beweist, dafs der Shalkit nicht vorwiegend Olivin enthalten kann. Das Resultat der Behandlung mit Schwefelsäure war nämlich:

Kieselsäure	3,84	
Eisenoxydul	3,91	
Magnesia (Ca, Spur)	3,17	
Eisenoxydul	0,67	2,11
Chromoxyd	1,44	
Unzersetztes	86,43	
	99,46.	

Berechnet man das zersetzte Silikat (10,92 Proc.) auf 100 Theile, so erhält man:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	35,17		18,76
Eiesenoxydul	35,80	7,95	19,56
Magnesia	29,03	11,61	
	100.		

Diefs *ist also Olivin*, der 2 At. Fe gegen 3 At. Mg enthält,

$$\left\{\begin{array}{l}3\,Mg^2\,Si\,O^4\\2\,Fe^2\,Si\,O^4\end{array}\right\}$$

berechnet zu:

5 Si	= 140 =	SiO^2	36,23
4 Fe	= 224	FeO	34,78
6 Mg	= 144	MgO	28,99
20 O	= 320		100.
	828		

Von dem *Unzersetzten* wurden zwei Analysen gemacht (*a*, mit kohlensaurem Natron, *b*, mit Fluorwasserstoffsäure)

	a.	b.	Mittel	Sauerstoff	
Kieselsäure	55,55		55,55		29,63
Eisenoxydul	17,01	16,25	16,53	3,67	15,01
Magnesia	28,83	27,56	27,73	11,09	
Kalk		0,09	0,09	0,02	
Natron		0,92	0,92	0,23	
Chromoxyd	0,23	0,23	0,23		
		FeO	0,10		
			101,15.		

Dieser *Theil ist also Bisilikat,* ist *Broncit,* mit 1 At. Fe gegen 3 At. Mg, also

$$\left\{\begin{matrix} Fe\ Si\ O^3 \\ 3\ Mg\ Si\ O^3 \end{matrix}\right\}$$

berechnet zu:

4 Si = 112	=	SiO^2	55,56
Fe = 56		FeO	16,66
3 Mg = 72		MgO	27,78
12 O = 192			100.
432			

Hiernach besteht also der *leichtere* Theil des Steins von Shalka aus

86,15	Broncit
10,92	Olivin
2,39	Chromeisenerz
99,46.	

Der *schwerere* Theil liefs sich wegen seiner geringen Menge nur als Ganzes untersuchen; ich gebe nachstehend die erhaltenen Werthe und stelle die des leichteren daneben, wie sie sich aus den mitgetheilten Daten berechnen lassen.

	a. Schwererer (gröberer) Theil		b. Leichterer (feinerer) Theil
Kieselsäure	(52,25)	= 52,64	53,13
Eisenoxydul	20,02	20,18	19,32
Magnesia	25,96	26,15	27,80
Kalk	1,03	1,03	0,07
Natron	—	—	0,81
Chromoxyd	0,45	100.	101,13
Eisenoxydul	0,28		
	100.		

Beide Theile sind fast gleich, denn die V. G. von Olivin und Broncit sind zu wenig verschieden, als dafs der Schlämmprocefs ihre relative Menge in beiden wesentlich hätte ändern können. Die Analysen aber constatiren zugleich, dafs das Ganze *basischer als ein Bisilikat* ist, und sie treten dadurch den Angaben Hauer's, die das Gegentheil erweisen sollen, aufs schärfste gegenüber. Es ist nämlich der Sauerstoff der RO und der SiO^2

$$\text{in } a = 15{,}21 : 28{,}07 = 1 : 1{,}8$$
$$b = 15{,}64 : 28{,}33 = 1 : 1{,}85.$$

Wollte man aus diesen Proportionen die Menge des Olivins und Broncits *berechnen*, so hätte man in

$$a \quad \left\{\begin{array}{r} 8\,R\;Si\,O^3 \\ R^2\,Si\,O^4 \end{array}\right\} \qquad b \quad \left\{\begin{array}{r} 12\,R\;Si\,O^3 \\ R^2\,Si\,O^4 \end{array}\right\}$$

und wenn R im Bisilikat $= Fe^{\frac{1}{4}}\,Mg^{\frac{3}{4}}$, im Singulosilikat aber $= Fe^{\frac{2}{5}}\,Mg^{\frac{3}{5}}$ ist, so würde

	a	*b*
Broncit	83,9	88,67
Olivin	16,1	11,33
	100	100.

Meine directe Analyse von *b* hat aber in der That

88,75	Broncit
11,25	Olivin
100	

gegeben.

Shalkit ist also Broncit und Olivin.

Nach Haidinger ist das V. G. der ganzen Masse = 3,41, während Broncit = 3,20 — 3,25, Olivin = 3,30 — 3,90 ist, was von dem Verhältnifs Fe : Mg abhängt. Dem gröfseren Gewicht des Olivins entspricht es vollkommen, dafs der schwerere Theil (*a*) olivinreicher, broncitärmer, ist. Sein Sauerstoffverhältnifs deutet auf 16 Proc. Olivin in dem Gemenge.

Giebt es noch andere Meteoriten derselben Art? Wahrscheinlich, doch fehlt es an Untersuchungen. Hier sey nur

daran erinnert, dafs die *reine Broncitsubstanz* als Meteoritenmasse auftritt, nämlich in dem am 26. Juli 1843 gleichfalls im Hindostan gefallenen Stein von *Manegaum* (Mallygaum bei G. Rose). Erst vor kurzem hat Maskelyne gezeigt [1]), dafs die grünlichgelben Körner, aus welchen er besteht, die Krystallform des Broncits und ein V. G. = 3,198 haben, und dafs sie nach seiner Analyse die Mischung

$$\left\{\begin{array}{c} Fe\,Si\,O^3 \\ 2\,Mg\,Si\,O^3 \end{array}\right\}$$

darstellen. Aber auch die Analyse des ganzen Steins ergiebt, neben 1 Proc. Chromeisenerz genau dasselbe Silikat [2]).

II. Der Meteorit von Hainholz.

Diese merkwürdige Masse wurde im Jahre 1856 in der Nähe von Paderborn von Dr. Mühlenpfordt aufgefunden [3]). Ihre Fallzeit ist unbekannt, aber die äufserliche und bis zu einer gewissen Tiefe eingedrungene Veränderung beweist, dafs sie lange in der Erde gelegen hat. Es ist ein *Mesosiderit*, d. h. ein Gemenge von *Meteoreisen*, *Olivin* und *Augit*, analog dem M. von der *Sierra de Chaco*, welchen G. Rose ausführlich beschrieben hat. Da bisher noch keine durchgreifende Untersuchung eines dieser Meteorite versucht ist, so habe ich, durch G. Rose mit dem erforderlichen Material versehen, die Analyse des M. von Hainholz unternommen. Es ist aber daran zu erinnern, dafs die ursprüngliche Natur der Gemengtheile sich nur durch eine Correction der analytischen Resultate darstellen läfst, indem man der Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in den äufseren Parthien Rechnung trägt.

Beim Pulvern des Steins bleiben die gröberen Partikel des *Meteoreisens* zurück. Eine von Silikattheilchen nicht ganz freie Probe desselben, mittelst einer Lösung von

1) *Proceed. R. Soc. XVIII.* 156.

2) G. Rose hatte diesen Meteoriten nach dem äufseren Ansehen eines Stückchens von 0,03 Loth zu den Howarditen gestellt.

3) Wöhler in diesen Ann. Bd. 100, S. 342. Reichenbach Bd. 101, S. 312.

Quecksilberchlorid zerlegt, gab nach Abzug jener und nachdem eine kleine Menge Magnesia (0,69 Proc.) in der Form der Olivinbasen ($FeO + 3MgO$) gleichfalls abgerechnet war,

Eisen	93,84
Nickel	6,16
	100.

Das Meteoreisen, $Fe^{16}Ni$ etwa, ist also eines der nickelärmeren und steht dem von Arva, Lenarto, Schwetz, Seeläsgen, Braunau, vielem amerikanischen, so wie dem M. der Chondrite von Pultusk, Seres, Blansko sehr nahe, während die Mehrzahl der letzteren mehr Nickel enthält.

Das feinere Pulver, welches nach der Absonderung jener gröberen Eisentheile übrig blieb, wurde gleichfalls mit Quecksilberchloridauflösung behandelt, um die Menge der metallischen Theile zu bestimmen. Der Rückstand ward mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, um das Singulosilikat (Olivin) zu zerlegen; aus dem Rückstande wurde die zu jenem gehörige Kieselsäure ausgezogen, worauf er für sich weiter untersucht wurde. Ein besonderer Versuch bestimmte den Wassergehalt.

So ergaben sich

	Eisen	4,12	5,17
	Nickel	1,05	
Durch Säure zersetzt	Kieselsäure	20,04	66,61
	Eisenoxyd	22,20	
	Magnesia	24,37	
Unzersetzt	Kieselsäure	13,20	23,58
	Eisenoxydul	3,51	
	Magnesia	6,15	
	Thonerde	0,72	
	Chromeisenerz		0,50
	Glühverlust (Wasser)		2,36
			98,72.

Das Nickeleisen würde 20,3 Proc. Nickel enthalten, also dreimal mehr als die vorhergehende Untersuchung geliefert hat. Man sieht also, dafs bei dem langen Liegen des Me-

teorits viel Eisen in Oxyd (Oxydhydrat) sich verwandelt hat, welches in dem sauren Auszuge erhalten ist [1]). Man darf also mit vollem Recht dem Nickel soviel Eisen hinzurechnen, als nach dem zuvor Angeführten ursprünglich vorhanden war. Indem man den Rest im Olivin als Oxydul nimmt (welches gleichfalls zum Theil Oxyd geworden ist), erhält man:

Meteoreisen	Eisen	10,88	= 11,93
	Nickel	1,05	
Olivin	Kieselsäure	20,04	= 57,92
	Eisenoxydul	13,51	
	Magnesia	24,37	
Augit	Kieselsäure	13,20	= 23,58
	Eisenoxydul	3,51	
	Magnesia	6,15	
	Thonerde	0,72	
	Chromeisenerz		0,50.

Betrachtet man nun die Mischung der beiden Silikate näher, so sieht man, dafs es beim Olivin an Säure fehlt, während der Augit deren zuviel hat. Diefs ist eine Folge der analytischen Methoden, und nöthigt zu einer kleinen Correction, so dafs

Olivin	Kieselsäure	21,09	58,97
	Eisenoxydul	13,51	
	Magnesia	24,37	
Augit	Kieselsäure	12,15	22,53
	Eisenoxydul	3,51	
	Magnesia	6,15	
	Thonerde	0,72	

Wird endlich das Ganze auf 100 Theile reducirt, so hat man

Meteoreisen	12,70
Olivin	62,78
Augit	24,00
Chromeisenerz	0,52
	100.

Von Schwefel habe ich nur Spuren gefunden.

1) Nickel fand sich in ihm nicht.

Natürlich gilt das Verhältnifs dieser Gemengtheile nur für die untersuchte Probe, von welcher die gröberen Eisentheile abgesondert waren. In dieser Hinsicht sind die einzelnen Theile der ganzen Masse sehr ungleich beschaffen.

Nimmt man nun die Zusammensetzung der beiden Silikate für sich:

	Olivin.		Sauerst.	Augit.		Sauerst.
Kieselsäure	35,77		19,08	53,93		28,76
Eisenoxydul	22,91	5,09	21,62	15,58	3,46	14,38
Magnesia	41,32	16,53		27,30	10,92	
Thonerde	—			3,19		1,49
	100			100		

so sieht man, dafs beide Silikate 1 At. Eisen gegen 3 At. Magnesium enthalten. Der Augit ist aber *Broncit*, und in ihm ist 1 Mol. Thonerde mit etwa 8 Mol. des Bisilikats verbunden.

Wir haben also

Olivin.

$$\left\{\begin{matrix} Fe^2\,Si\,O^4 \\ 3\,Mg^2\,Si\,O^4 \end{matrix}\right\}$$

Broncit.

$$\left\{\begin{matrix} 8\left\{\begin{matrix} Fe\,Si\,O^3 \\ 3\,Mg\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\} \\ Al\,O^3 \end{matrix}\right\}$$

Olivin.		Broncit.	
$Si\,O^2$	38,46	$Si\,O^2$	53,95
$Fe\,O$	23,08	$Fe\,O$	16,19
$Mg\,O$	38,46	$Mg\,O$	26,98
	100.	$Al\,O^3$	2,88
			100.

Die beiden Meteorite, welche uns hier beschäftigt haben, der vor 20 Jahren gefallene von Shalka und der seiner Fallzeit nach unbekannte von Hainholz, beide bestehen aus Olivin und Broncit, aber bei dem letzten tritt noch Meteoreisen hinzu [1]). Während der Broncit beider so sehr verschiedener Massen dieselbe isomorphe Mischung von Bisilikaten ist, 1 At. Eisen gegen 3 At. Magnesium enthält, unterscheidet sich ihr Olivin, die isomorphe Mischung der

1) In Shalka überwiegt der Broncit, in Hainholz der Olivin.

Singulosilikate der nämlichen Metalle. In Shalka ist die Mischung Fe:Mg = 2:3, in Hainholz = 1:3 At.

Die Olivinsubstanz erscheint für sich in Chassigny und ziemlich rein auch in Alais (in beiden Fe:2Mg); der Broncit bildet für sich den M. von Manegaum (Fe:2Mg). Ein Gemenge beider ist Shalka (Olivin = 2Fe:3Mg, Broncit = Fe:3Mg).

Eine Parallelreihe entsteht durch das Hinzutreten des Nickeleisens oder Meteoreisens, welches mit Olivin die Pallasite darstellt (O. der Pallasmasse = Fe:8Mg, von Brahin und von Atacama = Fe:4Mg) während es mit Broncit (Fe:4Mg) die ähnlichen Massen von Breitenbach, Steinbach, Rittersgrün, und endlich mit Olivin und Broncit die Mesosiderite bildet, von denen für jetzt blos Hainholz (Olivin gleichwie Broncit = Fe:3Mg) näher erforscht ist.

Ich hoffe, demnächst zeigen zu können, dafs wenigstens ein Theil der Chondrite dasselbe Gemenge darstellt wie Hainholz, d. h. wie die Mesosiderite.

VI. *Ueber die oberflächliche Zähigkeit der Lamellen aus Saponinlösung; von Hrn. G. Van der Mensbrugghe in Gent.*

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de Bruxelles*, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Man erinnert sich der schönen Versuche, durch welche Hr. Plateau bewiesen hat [1]), *dafs die oberflächliche Schicht der Flüssigkeiten eine eigene Zähigkeit besitzt, die von der inneren Zähigkeit unabhängig ist.* Nach den Untersuchungen dieses Physikers ist die Zähigkeit der oberflächlichen Schicht beim Wasser, beim Glycerin und vor allem bei einer Saponinlösung viel stärker als die des Inneren,

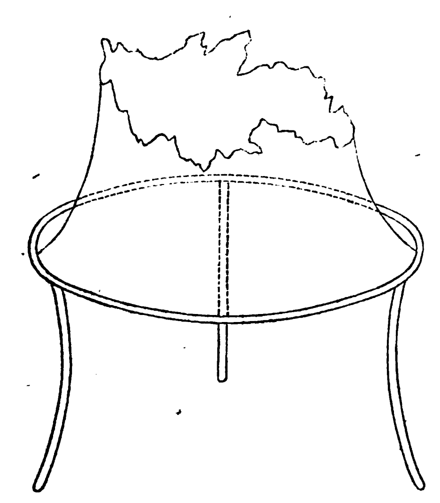
1) Siehe Annal. S. 44 dieses Bandes.

während bei anderen Flüssigkeiten, wie Alkohol und Terpenthinöl, die Zähigkeit des Innern die der Oberfläche überwiegt. Da diese Resultate wenig mit den hergebrachten Ansichten über diesen Gegenstand übereinstimmen, so glaube ich, dafs man die experimentellen Beweise für das Daseyn der der Oberfläche der Flüssigkeiten eigenen Zähigkeit nicht genug vervielfältigen kann, und deshalb will ich einige gelegentlich von mir beobachtete Thatsachen beschreiben, durch welche sich diese Eigenschaft in schlagender Weise kundgiebt.

Aus einer Saponinlösung (Ein Gewichtstheil reinen Saponins in 40 Thl. destillirten Wassers) bilde ich eine ebene Lamelle in einem Ring von Eisendraht, der 50^{mm} im Durchmesser hält und von einem Dreifufs getragen wird; ich stelle das System auf den Schild eines geladenen Elektrophors, treibe dann eine Blase von 60 bis 70^{mm} Durchmesser auf und setze dieselbe vorsichtig auf die ebene Lamelle, die bald mit ihr zusammenfliefst, so dafs die Blase sich auf den soliden Umrifs des Ringes stützt. Nachdem ich die negative Elektricität vom Schilde fortgenommen, hob ich diesen langsam; indem Maafse als derselbe sich vom Kuchen entfernte, verbreitete sich die positive Elektricität in wachsender Menge über die flüssige Lamelle, wodurch diese, abgestofsen von der positiven Elektricität des Schildes, im vertikalen Sinn verlängert, und am Scheitel immer convexer wurde. Ich näherte nun langsam einen Finger dem Scheitel der Lamelle, um daselbst die positive Elektricität anzuhäufen; alsbald erfolgte durch die elektrische Abstofsung des Schildes, vereint mit der Anziehung des im Finger entwickelten Fluidums, ein Zerreifsen der laminaren Fläche. Wenn der Versuch wohl gelingt, so wird blofs ein mehr oder weniger grofser Theil der Blase fortgenommen und dieser zerreifst in mehrere Stücke, die sich 30 bis 40^{cm} hoch in der Luft erheben, und, wenn die Luft nicht zu sehr mit Feuchtigkeit beladen ist, den Anblick glänzender Lamellen gewähren; diese Bruchstücke sinken nun herab, wie Papierstücke schaukelnd, und lassen immer auf den Punkt ihres Niederfalls

Spuren von Flüssigkeit zurück. Ist die Luft feucht, so ziehen sich diese Lamellen, bevor sie den Boden erreichen, in Tröpfchen zusammen.

Was den laminaren Theil betrifft, der an dem Ringe haften bleibt, so wird die unter der Ebene des letzteren liegende Kappe eine ebene Lamelle, während das Uebrige das seltsame Schauspiel einer flüssigen Lamelle darbietet, die sich einerseits auf den soliden Ring stützt, und andrerseits einen freistehenden Rand darbietet, der (wie nebenstehende Figur zeigt) aufs unregelmäſsigste ausgeschnitten ist. Die Gestalt dieser Auszahnung verändert sich unaufhörlich und von Zeit zu Zeit sieht man mehr oder weniger groſse Stücke sich abreiſsen und rasch erheben. Da überdieſs die übrigbleibende Laminarfläche nicht geschlossen ist, so kann sie nicht in allen ihren Punkten convex seyn, da sie keinen Druck mehr ausübt. Dieſs bestätigt der Versuch ungeachtet des störenden Einflusses der elektrischen Kräfte. Die abgebildete Lamelle repräsentirt ein unregelmäſsiges Stück einer Art *Catenoïde*, die unter dem Metalldraht endigt, einen Hohlkreis (*cercle de gorge*) von 12 bis 15 Mllm. Abstand von der Ringebene darbietend, und die oben in einem freien Rand endigt.



Diese sonderbare Gestalt hält sich 20 bis 30 Secunden lang je nach der Intensität der elektrischen Ladung und dem hygrometrischen Zustand der umgebenden Luft; sie senkt sich nach und nach und die Auszahnungen erreichen zuletzt den Umfang des Eisendrahts in einem oder mehren

Punkten. Ziemlich oft bleibt die krumme Laminarfläche, welche das Zerreifsen der Blase überlebt, nicht am ganzen Umfang des Ringes haften, sondern stützt sich zum Theil auf die den Ring einnehmende ebene Lamelle, oder repräsentirt auch nur eine Portion der vorhin beschriebenen Art von *Catenoïde*.

Sobald die Auszahnungen den Umfang des Ringes in mehren Punkten erreicht haben, bleiben nur Fragmente ähnlich den sehr dünnen Glas- oder Glimmerblättchen übrig; was die Aehnlichkeit dieser Fragmente mit solchen Blättchen erhöht, ist der Umstand, dafs wenn man einem von ihnen den Finger bis auf 3 oder 4 Centm. nähert und die Hand langsam in einer gegen den Eisendraht winkelrechten Ebene dreht, man die Lamelle beständig den Bewegungen des Fingers folgen sieht, vermöge der Anziehung der durch Influenz in dem letzteren entwickelten Elektricität; man kann solchergestalt das Fragment einen beträchtlichen Winkel um den Metalldraht herum machen lassen.

Wenn die am Ringe haftende Lamelle dicht am Umfange desselben ein viel weniger breites Stück als anderswo darstellt, so zieht sich dieses Stück immermehr zusammen, bis sich der obere Theil desselben vermöge der elektrischen Abstofsung heftig ablöst.

Es kann geschehen, dafs die auf den Ring abgesetzte Blase platzt, ehe man den Versuch anstellen kann. Alsdann stellt sich eine analoge Thatsache ein, wie sie von Hrn. Plateau in Betreff der oberflächlichen Zähigkeit von Saponinlösungen beschrieben sind. Die beiden, über und unter der Ebene des Ringes befindlichen Portionen nähern sich lebhaft und schliefsen zwischen sich eine oder mehre sehr sichtbare Luftschichten in der übrigbleibenden ebenen Lamelle ein. Wenn die Luftblasen somit in eine Lamelle von Seifenwasser und Glycerinflüssigkeit eingehüllt sind, nehmen sie sogleich die Form von Linsen an, die von der Ebene der Lamelle in zwei gleiche Theile getheilt werden; operirt man aber mit einer Saponinlösung, so behalten die eingeschlossenen Luftschichten lange Zeit die unregelmäfsige

Gestalt, welche sie im Moment der Vereinigung beider laminaren Portionen besafsen, und diese Figur verändert sich kaum eher als die ebene Lamelle zerfällt.

Die besten Resultate erhielt ich bei einer Temperatur von 15° bis 20° und bei trocknem Wetter. Unter diesen Umständen verflossen oft 2 bis 3 Minuten, ehe die letzten laminaren Fragmente verschwanden.

Die in der Luft aufsteigenden Lamellenstücke, so gut wie die am Ringe haften bleibenden, ähneln also, wie vorhin gesagt, vollkommen den soliden Lamellen. Mufs man dieses einem wirklich soliden Häutchen, das die beiden Seiten dieser Fragmente bildet, zuschreiben? Um diese Frage zu beantworten, fing ich einige von der Blase abgesonderte Lamellen mit einem Stück Tuch auf, und beobachtete dabei immer, dafs sie beinahe in demselben Moment in flüssige Tröpfchen übergingen. Was die catenoïdische Figur oder die kleineren, am Ringe haften bleibenden Laminarportionen betrifft, so brauchte ich nur den Schild mit dem Finger zu berühren und somit die freie Elektricität fortzunehmen, um zu sehen, dafs diese Figur oder diese Portionen sogleich auf die ebene Lamelle in dem Ringe niederfielen, oder, wenn letztere zerrissen war, herabsanken und sich um den Draht des Ringes drehten, an welchem sie hängen blieben. Im letzteren Fall konnte ich die Contraction der laminaren Fragmente bis zur Umwandlung von Tröpfchen längs dem Metalldraht verfolgen.

Diese Versuche beweisen einleuchtend, dafs ich es mit wahrhaft flüssigen Lamellen zu thun hatte. Freilich mufs ich hinzufügen, dafs ich, bei einer Temperatur von mindestens 16° und bei trockner Luft, mehrmals Laminarfragmente erhalten habe, die nach zwei Minuten so dünn geworden waren, dafs sie Farben zeigten; diese Farben verschwanden allmählich längs einer dem Rande benachbarten Zone, die darauf schwärzlich wurde und sich scharf von den unteren Farben abhob. Als ich eine Portion dieser Zone mit einem Stück Tuch auffing, sah ich, dafs sie sich

in Laminarform mehre Tage hielt, woraus ich schlofs, dafs diese Portion wirklich in den starren Zustand übergegangen war. Allein diese Thatsache läfst sich leicht dadurch erklären, dafs, weil die ursprüngliche Lamelle eine sehr grofse Oberfläche in Bezug auf ihr Volum hatte, das Wasser darin sehr rasch verdampfen, folglich bald Saponin in starrem Zustand in Gestalt eines Häutchens zurücklassen mufste. Ueberdiefs bemerke ich, dafs die benutzte Lösung ziemlich concentrirt war.

Wenn man überhaupt das Daseyn eines starren Häutchens an der Oberfläche der Lamellen von Saponinlösung nicht zugeben wollte: wie erklärten sich dann die wunderlichen Erscheinungen, welche vorhin beschrieben wurden?: Ich glaube, die Theorie dieser Thatsachen ist folgende Weil jede flüssige Lamelle in allen ihren Punkten auf beiden Seiten einer gleichen Spannung unterworfen ist [1]), so folgt, dafs diese Lamelle, wenn sie in irgend einem Punkt zerreifst, auch der zusammenziehenden Kraft, welche alle Theile ergreift, gehorchen und sich mit desto gröfserer Geschwindigkeit vernichten mufs, als die flüssigen Molecüle sich leichter gegen einander verschieben können. Dupré von Rennes hat sogar die Geschwindigkeit der flüssigen Theilchen in einer nach dem Bersten sich zusammenziehenden Lamelle berechnet; allein unglücklicherweise konnte er, wie schon Hr. Plateau bemerkt hat [2]), bei dieser Rechnung nicht die oberflächliche Zähigkeit der Flüssigkeit berücksichtigen. Diese Eigenschaft übt aber einen sehr beträchtlichen und zuweilen überwiegenden Einflufs auf die besagte Erscheinung aus. Während z. B. bei einer Lamelle von flüssigem Glycerin, welche die Spannung 6 besitzt, die Geschwindigkeit des Zusammenzuges so grofs ist, dafs das Auge den Phasen desselben nicht folgen kann, ziehen sich die Lamellen der Saponinlösung, deren Spannung ungefähr 8 ist, so langsam zusammen, dafs man vermag, sie stufenweise bis zur vollen Vernichtung abnehmen zu sehen. Setzt

1) Siehe die erwähnte Abhandlung §. 1.

2) Siehe die erwähnte Abhandlung §§. 12 u. 52

man demnach eine Blase von Saponinlösung auf einen Ring, der von einem elektrisirten Leiter getragen wird, so unterliegt sie nothwendig der elektrischen Abstofsung der Ladung, und nähert man nun den Finger, so entwickelt sich überdiefs eine starke Anziehung, die begreiflich bald die Lamelle zerreifst. Die sich von ihr abtrennenden Portionen reifsen eine gewisse Menge des elektrischen Fluidums mit fort, welches sie ringsum den Apparat zerstreut und welches sich desto weniger schnell in der Luft verliert, als diese trockner ist. Wenn diese Portionen während des Herabsinkens ihre Lamellarform behalten, so geschieht es, weil die ungemeine Schwierigkeit, mit welcher die Molecüle der Oberfläche sich gegeneinander verschieben, vermehrt durch die kleine elektrische Spannung der Lamellen, die Spannung der beiden Seiten und den grofsen, an ihren Rändern vorhandenen Capillardruck neutralisirt.

Was die *catenoïdale* Figur und die am Ringe haften bleibenden Lamellen betrifft, so fahren sie fort, die repulsive Wirkung der Elektricität des Schildes zu erleiden, und diese Wirkung, vereint mit der oberflächlichen Zähigkeit der Flüssigkeit, kann kräftig genug werden, um nicht allein die Contractionsbewegung der Lamellen zu verhindern, sondern auch die kleinen Fragmente, welche als die vorhin erwähnten Portionen rasch aufsteigen und darauf niedersinken, abzutrennen. Wenn die vorstehende Erklärung richtig ist, so müssen die Fragmente sich offenbar in dem Maafse mehr zusammenziehen als die elektrische Spannung des Schildes abnimmt. Und diefs bestätigt auch der Versuch vollkommen; die catenoïdale Figur sinkt um so schneller zusammen, je hygrometrischer die Luft ist. Endlich begreift man sogleich, dafs wenn man dem Schilde die Elektricität nimmt, die Laminarfiguren oder die partiellen Lamellen herabfallen und verschwinden, wie ich beschrieb.

Kaum brauche ich hinzuzufügen, dafs man den dreifüfsigen Ring, statt ihn auf den Schild eines Elektrophors zu stellen, auch auf den Conductor einer gewöhnlichen Elektrisirmaschine stellen kann. Diefs hat sogar den Vor-

theil, eine fast constante elektrische Spannung zu liefern und längs dem Umfang des Ringes gleich geneigte flüssige Flächen zu erhalten. In der S. 289 abgebildeten Figur habe ich um das System des Ringes und der Blase herum überall gleich intensive elektrische Abstoſsungen vorausgesetzt; wenn diese Abstoſsungen nicht gleich sind, und das geschieht öfters, so ist die catenoïdale Lamelle mehr nach der einen als nach der anderen Seite geneigt.

VII. *Bemerkungen über eine Abhandlung des Hrn. O. Wolffenstein, die Dichtigkeit des Ozons betreffend; von Hrn. J. L. Soret.*

(Uebersandt vom Hrn. Verf. aus d. *Archiv. d. Sciences phys. T. XXXVIII.*)

Hr. Otto Wolffenstein hat kürzlich in einer Abhandlung [1]) Zweifel geäuſsert an dem Werthe eines Theils der Versuche, durch welche ich die Dichtigkeit des Ozons zu bestimmen suchte [2]).

Zuvörderst erinnere ich daran, daſs ich mich des Terpenthin- und des Zimmtöls bediente, voraussetzend, daſs dieselben, wenn man mit ihnen ein Gemenge von Ozon und gewöhnlichem Sauerstoff behandelt, sie nur das Ozon absorbiren, nicht aber den Sauerstoff. Hr. W. fügt hinzu, daſs ich keinen experimentellen Beweis von der Wirklichkeit dieser merkwürdigen Eigenschaft gegeben habe und daſs es wahrscheinlich nur die Analogie der vom Terpen-

1) Pogg Ann. Bd. 139 (1870) S. 320.

2) Hr. W. giebt irrig an, daſs meine Untersuchungen in den *Ann. de chimie* von 1867 veröffentlicht seyen. Ausführlich ist meine Abhandlung in den *Archives des sciences phys. et nat.* (1867) *T. XXX p.* 306 erschienen. Ein Auszug von dem ersten Theil derselben, dessen Hr. W. erwähnt, wurde in die *Compt. rend. de l'acad. des sciences* vom 27. Nov. 1865 eingerückt, und in den *Ann. de chim.* vom Januar 1866 wieder abgedruckt.

thinöl und vom Ozon bewirkten Oxydationserscheinungen gewesen sey, die mich verleitete, sie derselben Ursache zuzuschreiben. Nachdem er dann die Untersuchungen von Schönbein und Hrn. Bertholet über die Reactionen des Terperthinöls und des Sauerstoffs erwähnt hat, beschreibt er die Versuche, durch welche er die folgenden zwei Fragen zu beantworten gesucht hat.

1. Verdankt das Terpenthinöl seine oxydirenden Eigenschaften einem Gehalt von Ozon? — Die bisher vom Verf. erlangten Resultate scheinen auf diese Frage eine verneinende Antwort zu geben.

2. Wird der gewöhnliche Sauerstoff vom Terpenthinöl absorbirt? — Der Verf. führt vier Versuche an, in welchen er eine mehr oder weniger beträchtliche Absorption beobachtete, als er 13 CC. frisch destillirtes und bei Abschlufs erkaltetes Terpenthinöl auf 200 CC. ozonfreien Sauerstoff wirken liefs.

Diese Absorption stieg auf

$8^{cc},31$	beim	1.	Versuch	der	$15\frac{1}{2}^{h}$	dauerte
0 ,65	»	2.	»	»	2	»
5 , 7	»	3.	»	»	18	»
5 , 8	»	4.	»	»	$2\frac{1}{2}$	»

Also absorbirte das Oel den gewöhnlichen Sauerstoff.

Zunächst mufs ich erwidern, dafs es keineswegs die Analogie der oxydirenden Eigenschaften des Ozons und des Terpenthinöl war, welche mich annehmen liefs, dafs dieses Oel bei Einwirkung auf ein Gemenge von Ozon und Sauerstoff nur das erstere, nicht aber den letzteren absorbire. Vielmehr wurde ich auf dieses Resultat alleinig durch den Versuch geführt, den ich weiterhin beschreiben werde. Ich könnte also die erste der Fragen, die Hr. W. sich stellt, bei Seite lassen; ihre, an sich interessante Lösung scheint mir kein Argument gegen oder für die Richtigkeit meiner Folgerungen liefern zu können.

Aus diesem letzten Gesichtspunkt scheint mir die zweite Frage wichtiger zu seyn. Ich habe niemals geläugnet, dafs nicht in gewissen Fällen das Terpenthinöl den gewöhnlichen

Sauerstoff absorbiren könne. Nur fand ich, dafs *unter den Umständen meines Operirens* diese Absorption unmerklich oder wenigstens sehr klein war. Ueberdiefs brachte ich bei der von mir befolgten Methode eine direct durch den Versuch gegebene Berichtigung an den erhaltenen Resultaten an *für den Effect, welchen das Oel, unabhängig von seiner Wirkung auf das Ozon, auf das Volum des Gases haben konnte.*

Sey es mir erlaubt, hier in diesen Gegenstand und in der Anstellungsweise meiner Versuche näher einzugehen.

Als ich die Wirkung einer ziemlich grofsen Anzahl von Substanzen auf ozonhaltigen Sauerstoff studirte, fand ich, wie die HH. Andrews nnd Tait, dafs die leicht oxydirbaren Substanzen im Allgemeincn das Ozon zerstören, ohne eine Aenderung im Volume des Gases hervorzubringen. Als ich nun das Terpenthinöl untersuchte, ward ich überrascht von der Leichtigkeit, mit welcher es jede Spur von Ozon verschwinden machte, und besonders von der Thatsache, dafs dieses Verschwinden des Ozons von einer Volumverringerung begleitet war, entgegen dem, was bei anderen Körpern geschieht. Ich behandelte 230 bis 250 CC. ozonisirten Sauerstoff mit ungefähr 2 CC. Terpenthinöl. Meine erste Sorge war, zu untersuchen, ob man, wenn man auf dieselbe Weise und in denselben Apparaten mit ozonfreiem Sauerstoff operirte, auch noch eine Volumsverringerung erhalte, und ob also dieses Phänomen einer Absorption des gewöhnlichen Sauerstoffs durch das Terpenthinöl zugeschrieben werden müsse. Ich finde unter meinen Notizen mehre in dieser Absicht angestellte Versuche. Das Resultat derselben war beständig: dafs das Gasvolum nur sehr kleine Veränderungen erlitt; einmal beobachtete ich eine Verringerung von 0,4 CC. und die übrigen Male eine scheinbare Volumvergröfserung von einigen Zehnteln eines Cubikcentimeters. Mithin war unter den Umständen, unter welchen ich arbeitete, die Absorption des Sauerstoffs durch das Terpenthinöl so gering, dafs sie im Allgemeinen mehr als compensirt wurde durch die scheinbare Volumsvergröfserung, welche die Dampfspannung des in den Apparat gebrachten Oels bewirkte, eine

Spannung, die bei gewöhnlicher Temperatur nur 3 bis 4^{mm} erreicht.

Bei Anwendung von Zimmtöl statt des Terpenthinöls gelangte ich zu analogen Resultaten.

Hat dieses Resultat etwas Ueberraschendes? Ich denke nicht. Es ist keineswegs unverträglich mit den von Hrn. Berthelot erlangten Zahlen [1]). Wirklich erhielt Derselbe, als er Sauerstoff mit 20 CC. Terpenthinöl behandelte, eine Absorption von nur 3,8 CC. (sobald der Contact des Sauerstoffs mit dem Oel nicht mehre Stunden, oder gar mehre Tage dauerte [2]). Bei meinen Versuchen wandte ich eine etwa 10mal kleinere Menge des Oels an; die Absorption mufste also um ebensoviel geringer seyn. Ueberdiefs hatte Berthelot ohne Zweifel gesucht, unter Umständen zu operiren, welche die Absorption begünstigten. Das Umschütteln wurde etwas verlängert, die Wände des Apparats benetzten sich mit Oel, welches also eine grofse Oberfläche darbot. Bei meinen Versuchen schüttelte ich das Gas nur zwei bis drei Sekunden lang mit einer kleinen Menge Oel und einer viel gröfseren Menge Wasser. Letzteres bespülte zum Theil die Wände des Ballons, rifs das Oel mit fort und verringerte somit die Absorptionsfläche. Endlich bediente sich Hr. Berthelot eines Oels, das sorgfältig von Sauerstoff befreit worden war, entweder durch Erwärmung oder durch Austreibung eines anderen Gases. Bei meinen Versuchen wandte ich dagegen ein Oel an, welches nicht vor dem Contact der Luft geschützt worden war, welches also Sauerstoff gelöst enthielt und weniger geeignet war, eine neue Proportion davon aufzunehmen.

1) *Sur les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine* (*Ann. de chim. et de phys.* 1860. *LVIII*, *p.* 441.

2) Von vier Bestimmungen des Hrn. Wolffenstein hat nur eine einen viel geringeren Absorptionswerth gegeben als den des Hrn. Berthelot; die übrigen drei führen dagegen zu beträchtlich höheren Zahlen, was, wenigstens bei zweien dieser Versuche, sich durch die Dauer der Operation (15 bis 18 Stunden) erklären läfst. Uebrigens mufs, wie Hr. W. selbst bemerkt, die Absorption variiren nach der Temperatur, Lichtstärke, Dauer des Contacts und Häufigkeit des Umschüttelns.

Wenn ich in meiner Abhandlung die eben erwähnten vorläufigen Versuche nicht anführte, so geschah es, weil ich bei jedem der definitiven Versuche die Volumsveränderung, welche die Wirkung des Terpenthinöls auf das ozonfreie Gas hervorbrachte, mit der gröfsten Sorgfalt mafs, und zwar, um die vorhin besprochene Correction zu erhalten. Ich verfuhr nämlich so.

Ich füllte zwei, vollkommen ähnlich, graduirte Ballone mit ozonhaltigem Sauerstoff, und mafs das in jedem enthaltene anfängliche Volum des Gases [2]). Hierauf behandelte ich den einen Ballon mit Wärme, den anderen mit Terpenthinöl, und mafs dann abermals die Volume. Für den ersten Ballon war die Volumszunahme, in Folge der Verwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff durch die Wärme, gegeben durch den Unterschied der Messungen vor und nach der Operation, ohne eine specielle Correction dabei anzubringen. In dem zweiten Ballon hatte das Oel das Ozon absorbirt unter einer Volumsverringerung die gegeben war durch den Unterschied der Volume vor und nach der Operation; aber diese Angabe bedurfte einer Correction. Aufser seiner Hauptwirkung (der Absorption des Ozons) konnte nämlich das Oel eine secundäre Wirkung auf das übrigbleibende Gas ausüben, sey es durch Absorption des gewöhnlichen Sauerstoffs, sey es durch Dampfspannung, Capillarität, usw. Das beste Mittel, den Werth dieser Correction zu bestimmen, schien mir darin zu bestehen, bei dem ersten Ballon, in welchem das Ozon durch Hitze zerstört worden, die mit dem zweiten Ballon vorgenommene Behandlung zu wiederholen, unter Anwendung desselben Oels in derselben Menge, kurz genau in derselben Weise. Diefs ist geschehen, wie ich in meiner Abhandlung gesagt habe. Diese, übrigens sehr kleine Con-

1) In den *Archives* a. a. O. habe ich die genommenen Vorsichtsmaafsregeln beschrieben in Betreff sowohl der Genauigkeit der Messungen als der möglichst genau gleichen Zusammensetzung des in beiden Ballonen enthaltenen Gases.

vection, war beständig positiv, d. h. die Wirkung des Oels auf gewöhnlichen Sauerstoff erzeugte eine kleine scheinbare Volumsvergröfserung des Gases. Die Zahlen, welche ich für den Werth dieser Correction bei den in meiner Abhandlung angegebenen Versuchen erhielt, waren übrigens folgende:

Terpenthinöl	Zimmtöl
+ 0,6 CC.	+ 0,6 CC.
+ 0,1	+ 0,5
+ 0,2	+ 0,6
+ 0,5	+ 0,6
	+ 0,7
	+ 1,05.

Nach Anbringung dieser Correction fand ich die aus der Wirkung des Oels hervorgehende Volumsverringerung doppelt so grofs wie die durch die Wärme erzeugte Volumsvergröfserung, und daraus schlofs ich, dafs die Dichte des Ozons das Anderthalbfache von der des Sauerstoffs sey.

Kurz, ich glaube nicht, dafs diese Experimentirweise mangelhaft sey. Ohne Zweifel, wie ich zuerst bemerklich machte, hat sie nicht den Grad von Genauigkeit, welchen man bei der Messung von Volumen anderer Gase erreichen kann, und das war einer der Gründe, weshalb ich es für nöthig hielt, sie durch eine ganz andere Methode zu controliren, durch die der Diffusion, welche mich zu demselben Resultate führte.

VIII. *Ueber die optischen Eigenschaften des Benzils und einiger Körper aus der Kampherfamilie, im krystallisirten und im gelösten Zustande; von Hrn. Des Cloizeaux.*

(Aus d. *Compt. rend. T. LXX* vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

In der Sitzung vom 8. Febr. 1869 hatte ich die Ehre, der Akademie die von mir gemachte Entdeckung des Drehvermögens der Benzilkrystalle mitzutheilen.

Zur Zeit, als ich diese Entdeckung machte, besafs ich nur eine sehr kleine Anzahl von Krystallen, die Hr. Zinin dargestellt hatte. Alle waren *rechts drehend*, von der Form eines regulären sechsseitigen Prisma, dessen Basiskanten abwechselnd ersetzt waren durch die Flächen eines scharfen Rhomboëders von 80° 14′, während die anderen drei das *gleichaxige* b^1 und das *umgekehrte* $e^{\frac{1}{2}}$ des ersten trugen; allein nichts zeigte die geringste Spur von hemiëdrischen Flächen an.

Während des letzten Sommers verschaffte ich mir Benzil, welches theils aus natürlichem Bittermandelöl, theils aus künstlichem Benzoïlhydrür bereitet war und versuchte es krystallisiren zu lassen aus verschiedenen Lösemitteln, wie Aether, Alkohol, einem Gemisch von Aether und Alkohol, Benzin und verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Ungeachtet der beträchtlichen Menge des Stoffes, mit der ich operiren konnte, und ungeachtet der Verschiedenheit der Umstände, unter welchen die Bildung der Krystalle geschah, zeigten diese doch unverändert die Formeln $e^2\,p\,b^1$ oder $e^2\,b^1\,e_{\frac{1}{2}}$, wie die ersten Krystalle des Hrn. Zinin, ohne eine Anzeige von Hemiëdrie; allein im polarisirten Licht erwiesen sich die einen als *rechts drehend* und die anderen als *links drehend*. Als ich die Krystalle jeder Art auslas und für sich löste, erhielt ich Lösungen, deren erstes Product gewöhnlich aus Krystallen bestand, die den angewandten optisch ähnlich waren, die aber bei einer zweiten oder dritten Krystallisation ein Gemenge von entgegengesetzt drehenden Krystallen lieferten.

Eine concentrirte Lösung von Benzilkrystallen in Aether ist durchaus ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, selbst bei einer Dicke von 30^{cm}; gleiches gilt vom natürlichen und künstlichen Bittermandelöl.

Gleichzeitig als ich das Drehvermögen an den Krystallen des Benzils entdeckte, machten Hr. Ulrich zu Ocker, und Hr. Groth zu Berlin dieselbe Entdeckung an den vor einigen Jahren von Hrn. Rammelsberg beschriebenen Krystallen des überjodsauren Natrons [1]). Diefs Salz, dessen Lösung, wie die des Benzils, unwirksam ist gegen das Licht, zeigt auch *rechts*- und *links drehende* Krystalle; allein hier sind die Krystalle, welche auch zum hexagonalen System gehören, am einen Ende durch eine grofse Grundfläche, und am anderen durch eine reguläre sechsseitige Pyramide begränzt, was eine analoge Hemiëdrie wie die des Turmalins ist. Ueberdiefs ist die Pyramide durch kleine hemiëdrische Flächen modificirt, die den *oberen* plagiëdrischen des Quarzes entsprechen, und umgekehrte Lagen an den entgegengesetzt drehenden Krystallen einnehmen.

Man besitzt also gegenwärtig zwei neue Beispiele von Körpern, die, in Lösung, absolut unwirksam sind gegen das polarisirte Licht, deren Krystalle aber das *rechts*- und *links*-drehende Vermögen besitzen. Bei dem einen dieser Körper ist das Drehvermögen verknüpft mit einer Dissymmetrie der Formen, welche zwei Arten von ähnlichen, aber nicht überdeckbaren Krystallen erzeugt; bei dem anderen hat diese Dissymmetrie, wenn sie überhaupt da ist, noch nicht nachgewiesen werden können.

Bis zu diesen letzten Jahren kannte man, nach meinen Beobachtungen [2]), nur den gewöhnlichen Kampher der Laurineen, welcher, aufgelöst, die Polarisationsebene des Lichtes ablenkt, als Krystall aber keine Wirkung auf diese Ebene hat. Bei Gelegenheit meiner Untersuchung über das Benzil wollte ich mich überzeugen, ob es noch andere Körper gäbe, welche gleiche optische Eigenschaften wie der Kam-

1) Ann. Bd. 127, S. 433 und 436. P.

2) *Etude du camphre ordinaire* (*Compt. rend.* 1859, *Vol. XLVIII, pag.* 1064.)

pher besäfse, und wirklich fand ich unter den ihm analogen Substanzen einige solche; zwei derselben krystallisiren im hexagonalen System und drei im kubischen.

Zu ersterem gehören:

1. Der *Kampher des Patschuli*, $C_{30} H_{28} O_2$ (Gal), welcher grofse regulär sechsseitige Prismen mit einer sechsseitigen Pyramide ohne irgend eine Anzeige von Hemiëdrie liefert [1]). Diese Pyramide, bezogen auf die von mir für den gewöhnlichen Kampher angenommene Grundform, wird ausgedrückt durch das Symbol $b^{\frac{3}{2}}$, dessen Indices sind

	Berechnet	Beobachtet
$b^{\frac{3}{2}} m$	121° 55′	122° 20′
$b^{\frac{3}{2}} b^{\frac{3}{2}}$ anliegend	149 20	148 54.

Diese Krystalle zeigen im Polarisationsmikroskop eine ziemlich kräftige *negative* einaxige Doppelbrechung; das die Ringe durchschneidende Kreuz ist vollkommen schwarz, und eine zur Hauptaxe winkelrechte Platte von 7mm Dicke läfst keine Spur von Drehvermögen wahrnehmen, weder im parallelen, noch im convergirenden Lichte. Dagegen lenkt die alkoholische Lösung der Substanz die Polarisationsebene des Lichtes um eine sehr bedeutende Gröfse *links* ab. Wir, Hr. Mascart und ich, haben für eine Lösung von 20cm und für die Uebergangsfarbe bei 17° C. im Durchschnitt gefunden:

$$[\alpha_j] = -237°.$$

Das ist das stärkste Drehvermögen, welches bis jetzt bei einer Flüssigkeit beobachtet worden ist.

2. *Der Kampher der Mentha oder das Menthol*, $C_{20} H_{20} O_2$, welches hexagonale Nadeln oder Stäbchen bildet, zuweilen ziemlich grofs und der Länge nach tief cannelirt, ohne erkennbare Scheitel. Ihre Doppelbrechung ist *negativ* und im Polarisationsmikroskop sieht man darin scharfe Ringe mit schwarzem Kreuz, ohne Spur von Drehvermögen.

1) Hrn. Boyveau verdanke ich eine Reihe sehr schöner Krystalle, die theils direct durch Absatz aus dem *Patschuli*-Oel, theils durch langsame Verdampfung einer Lösung desselben in Aether oder Alkohol erhalten waren. Ihre Dichte bei 22° C. ist (nach Damour) 1,03.

Ihre alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichts stark nach der *Linken* ab. Die gemeinsam mit Hrn. Mascart gemachten Beobachtungen gaben, bei 15° C. im Mittel:

$$[\alpha_j] = -109^\circ.$$

Die drei Substanzen des kubischen Systemes sind:

1. *Der Kampher von Borneo*, $C_{20}H_{18}O_2$, bekannt unter der Form von abgeplatteten Lamellen, die Bruchstücke von Octaëdern zu seyn scheinen; ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Ihre alkoholische Lösung dagegen dreht die Polarisationsebene nach *rechts*, um eine Gröfse, die Biot fand:

$$[\alpha_j] = +33^\circ 4'.$$

2. *Das Terecamphen* von Berthelot, $C_{20}H_{16}$. Die durchscheinenden krystallinischen Körner desselben lassen sich durch Druck zu Platten von mehreren Millimetern Dicke vereinen, die ohne alle Wirkung auf das Licht zu seyn scheinen, während ihre alkoholische Lösung die Polarisationsebene *links* ablenkt, nach Berthelot um die Gröfse:

$$[\alpha_j] = -63^\circ.$$

3. *Das Terpenthin-Monochlorhydrat*, oder der künstliche Kampher Berthelot's, $C_{20}H_{16}$, HCl. Die abgerundeten Körner desselben verhalten sich wie die des Terecamphens, zeigen bei einer Dicke von 5 bis 6^{mm} kein Drehvermögen, während ihre alkoholische Lösung, nach Berthelot, eine Ablenkung der Polarisationsebene bewirkt, von

$$[\alpha_j] = -31^\circ.$$

Die neuen Thatsachen in dieser Notiz, vereint mit den in meiner früheren Arbeit über den Kampher angeführten, bestätigen und verallgemeinern, was ich damals aufstellte, nämlich dafs es giebt:

1. Substanzen, welche in Lösung *kein* Drehvermögen besitzen, wohl aber im krystallisirten Zustand (Quarz, chlor-, brom- und überjodsaures Natron, Benzil, usw.).

2. Substanzen, welche sowohl in Lösung, als in Krystallen mit Drehvermögen begabt sind (Schwefelsaures Strychnin).

3. Substanzen, begabt in Lösung mit Drehvermögen, aber dessen beraubt in Krystallen (Gewöhnlicher Kampher, Patschuli-Kampher, Mentha-Kampher, Borneo-Kampher, Terecamphen, Terpenthin-Monochlorhydrat, usw.

Es ist recht merkwürdig, dafs, zuwider dem, was man erwarten könnte, das octaëdrische schwefelsaure Strychnin bis jetzt der einzige Körper ist, der das Drehvermögen zugleich in Lösung und in Krystallen besitzt.

Fernere Versuche werden aber ohne Zweifel die Zahl der eben aufgezählten Thatsachen vermehren; doch reicht schon diese Anzahl hin, den Schlufs zu rechtfertigen, zu welchen sie natürlich führen, dafs nämlich das den Körpermolecülen im Zustande der Schmelzung oder Lösung eigene Drehvermögen ganz unabhängig ist von dem, welches diese Molecüle erlangen können, wenn sie regelmäfsige Krystalle bilden.

IX. *Ueber ein neues Pyrometer; von Hrn. A. Lamy.*

(*Compt. rend. T. LXIX, pag.* 347; vom Hrn. Verf. übersandt.)

Das Pyrometer, welches ich vorschlage, ist eine sehr einfache Anwendung des Gesetzes der von Hrn. H. Saint-Claire Deville entdeckten und von ihm *Dissociation* benannten Erscheinung. Durch die vielen, von ihm in seinen *Leçons de la société chimique* (1864—65) angeführten Versuche, hat derselbe bewiesen, dafs gewisse gasige oder flüchtige Verbindungen sich, in dem Maafse als die Temperatur steigt, partiell und progressiv zersetzen und dafs die Spannung der Elemente des Gemenges oder die Spannung der *Dissociation* wächst mit der Temperatur, aber constant ist bei einer bestimmten Temperatur. Hr. Debray hat dieses Fundamentalgesetz auf starre Substanzen

ausgedehnt, die aus der Verbindung eines fixen und eines flüchtigen Körpers gebildet sind, wie der kohlensaure Kalk [1]). In diesem besonderen Fall kann die Spannung der Dissociation genau gemessen werden, wie denn die vom Hrn. Debray erlangten Resultate eben so scharf als beweisend sind. Kalkspath bis 860° im Vacuo erhitzt, zersetzt sich in der Weise, daſs das Spannungsmaximum der Kohlensäure gleich 85 Mllm. wird; bei 1040° erlangt das entwickelte Gas ein Druckmaximum von 520 Mllm.

Zur Stütze des besagten Gesetzes könnte ich noch anführen: die Versuche des Hrn. Hautefeuille über das Jodwassergas [2]) und die des Hrn. Isambert über die ammoniakalischen Chlorüre [3]), welche, als bei leicht meſsbaren Temperaturen angestellt, erlaubt haben, die diesen Temperaturen entsprechenden Dissociations-Spannungen zu bestimmen. Allein ich werde den Charakter des Gesetzes besser darthun und die Natur der daraus hervorgehenden Anwendung verständlicher machen, wenn ich mit Hrn. Sainte-Claire Deville die Zersetzung des kohlensauren Kalks vergleiche mit der Erzeugung des Wasserdampfs in einem abgeschlossenen Raum.

Eben so wie das Wasser einen Dampf ausgiebt, der bei gewisser Temperatur eine constante oder maximale Spannung besitzt, eben so entläſst der kohlensaure Kalk bei einer relativ viel höheren Temperatur Kohlensäure so lange bis dieselbe bei dieser Temperatur eine constante oder maximale Spannung erlangt hat. Und eben so wie die Spannkraft des Wasserdampfs wächst mit der Temperatur, eben so wächst auch die Dissociations-Spannung des kohlensauren Kalks [4]). Eben so wie endlich eine Senkung der Temperatur die partielle Verdichtung des im abgeschlossenen

1) *Compt. rend.* 18. *Mars* 1867.

2) *Ib. ib.*

3) *Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, Juillet* 1868.

4) Ihrerseits ist die Kohlensäure auch der Dissociation in Kohlenoxyd und Sauerstoff fähig, aber dieſs Phänomen hat auf meine Resultate keinen Einfluſs.

Raume vorhandenen Wasserdampfs bewirkt, führt sie auch die partielle Absorption der Kohlensäure durch den Kalk herbei, so dafs zuletzt die Spannung der Dissociation, wie die des Wasserdampfs, immer auf den Werth zurückkommt, welcher der neuen Temperatur entspricht. Aus den Tafeln über die Maximalspannungen des Wasserdampfs ergiebt sich leicht die Temperatur der Spannung oder umgekehrt. Und nachdem, was ich gesagt, wird man nicht weniger leicht aus den Tafeln über die Maximalspannungen der Kohlensäure die entsprechenden Temperaturen herleiten können.

Nach diesem Princip begreift man sogleich, wie einfach und praktisch das von mir vorgeschlagene Kalk-Pyrometer ist. Es besteht aus einem in- und auswendig glasurten Porcellanrohr, das an dem einen Ende verschlossen und an dem anderen verbunden ist mit einem zweischenklichen, Quecksilber enthaltenden Glasrohr oder mit sonst einem manometrischen System [1]). Das Porcellanrohr, so weit es dem Feuer ausgesetzt wird, versieht man mit einer gewissen Quantität gepulverten Kalkspath oder auch weifsen Marmor, und füllt es dann mit reiner und trockner Kohlensäure, welche man darin durch Erhitzen des Marmors bis zur Rothgluth entwickelt. Wenn eine solche Röhre auf die gewöhnliche Temperatur zurückgekommen ist, findet sich die Kohlensäure gänzlich vom Kalk resorbirt und das Manometer zeigt ein Vacuum an. Es ist ein wahres Barometer, wenn es nicht functionirt, um hohe Temperaturen anzugeben.

Die Hauptvorzüge des neuen Instruments sind folgende. Es ist von einfacher und wenig kostspieliger Construction, erfordert keine Ausmessung seines Volumens und kommt, wenigstens für den Moment, nicht leicht in Unordnung. Seine Einführung ist bei den meisten industriellen Oefen leicht; es giebt die Temperatur von etwa 800° C. an durch eine einfache Ablesung wie die gewöhnlichen Thermometer, und das Manometer kann so zu sagen in jedem beliebigen

1) Für die Praxis wird ein Metallmanometer den Apparat eben so einfach als tragbar machen.

Abstand von dem Ofen, worin sich das Pyrometer befindet, angebracht werden, da seine Angaben nur von den Maximalspannungen abhängen. Endlich ist es viel empfindlicher als die Pyrometer, welche auf Ausdehnung der Luft unter constantem Druck beruhen, falls diese überhaupt in Praxis möglich wären, denn deren Angaben oder Volumsanwüchse werden mit steigender Temperatur schwächer, während die auf Dissociation des kohlensauren Kalks beruhenden Angaben immer gröfser werden. Schon Hr. Isambert hat diese Thatsache für die ammoniakalischen Verbindungen nachgewiesen, und gezeigt, dafs deren Dissociations-Spannungen durch ähnliche Curven wie die Spannungen des Wasser- und Alkoholdampfs vorgestellt werden. Bei meinen Probeversuchen konnte ich eine analoge Thatsache für den kohlensauren Kalk bestätigen.

Um die eben aufgezählten Vorzüge zu benutzen, ist nur nöthig, bei dem Marmorpyrometer ein für alle Mal die den Maximalspannungen der Kohlensäure entsprechenden Temperaturen zu bestimmen, ähnlich wie man ein Haarhygrometer graduirt, indem man die Verlängerungen des Haares für bestimmte Dampfspannungen mifst. Eine Tafel dieser Temperaturen oder der Maximalspannungen der Kohlensäure habe ich bereits angefangen zu entwerfen, mittelst eines Luftpyrometers, das mit aller Sorgfalt construirt worden war; ich kann hier aber nicht in alle die complicirten und minutiösen Details seiner Construction eingehen.

Allein die Anwendung eines solchen Instruments, um die den Dissociations-Spannungen des Marmors entsprechenden Temperaturen genau zu ermitteln, setzt voraus, dafs man es diesen hohen Temperaturen merklich constant eine gewisse Zeit aussetzen kann; dafs diefs mir gelang, verdanke ich der glücklichen Anwendung einer neueren Entdeckung des Hrn. Sainte-Claire Deville in Betreff der Heizung mit Petroleum. In dem Apparat, dessen ich mich bediene, gestattet ein mit graduirtem Kopf versehener Hahn das Ausfliefsen des schweren Oels beliebig zu reguliren und die Temperaturschwankungen auf sehr enge Gränzen zu be-

schränken. Was man in dieser Beziehung zu erreichen vermag und wie empfindlich das Marmorpyrometer ist, wird man aus einigen Zahlen beurtheilen, die ich durch vorläufige Versuche erhielt. Ich konnte zwei Stunden lang die Temperatur so constant auf etwa 1050° C. halten, dafs die Volumveränderungen der Luftmasse im Luftpyrometer für das blofse Auge fast unwahrnehmbar waren, in einer Röhre von 15 Mllm. Durchmesser nicht 1 bis 2 Mllm. höchstens überstiegen, während die Schwankungen der Quecksilbersäule im Kohlensäuregas-Manometer zwischen folgende Gränzen über und unter dem atmosphärischen Druck eingeschlossen blieben zwischen: + 13 und — 8 Mllm., + 11 und — 5 Mllm.

X. *Ueber eine neue Art von Thermometern; von Hrn. A. Lamy.*

(*Compt. rend. T. LXX, pag.* 397; vom Hrn. Verf. übersandt.)

Auf den ersten Blick kann es überflüssig erscheinen, neue Instrumente zur Messung von unter 300° C. liegenden Temperaturen aufzusuchen, weil man dazu schon Luft- und Quecksilberthermometer besitzt, die alle wünschenswerthe Genauigkeit besitzen.

Handelt es sich aber darum, die Temperaturveränderungen in einem Schacht, einem Bohrloch oder allgemein einer mehr oder wenigen tiefen Schicht des Bodens, des Oceans oder der Atmosphäre zu ermitteln, so haben die auf Dissociation beruhenden Thermometer einen unläugbaren Vorzug vor allen andern, weil sie gestatten, diese Veränderungen aus einer, man kann sagen, beliebigen Ferne zu verfolgen, auf die sicherste und bequemste Weise, im dem Zimmer des Beobachters selbst, allemal wenn es diesem beliebt, die Augen auf das anzeigende Manometer zu werfen.

Man mufs nämlich nicht vergessen, dafs die Spannung eines Gases, welches von einem durch Hitze theilweis zersetzten Körper entlassen wird, nicht abhängt von dem Volum dieses Gases oder, was dasselbe ist, von der Gröfse des dasselbe einschliefsenden Recipienten; sondern blofs von der Temperatur des Körpers, so dafs, wenn diese constant bleibt, auch die Dissociationsspannung constant bleibt. Es ist, mit einem Wort, eine Maximalspannung, wie die des gesättigten Wasserdampfs.

Um die geeignetste Substanz zur Erreichung meines Zweckes auszuwählen, genügte es, eine merkwürdige Abhandlung, die Hr. Isambert unter dem Titel: *Sur la dissociation des certains chlorures ammoniacaux* veröffentlicht hat [1]), zu Hülfe zunehmen. Die zahlreichen Versuche, die darin enthalten sind, können als die wichtigsten unter denen betrachtet werden, welche zur Feststellung des von Hrn. Sainte-Claire Deville entdeckten Dissociationsgesetzes beigetragen haben, weil sie, als bei leicht zu erhaltenden und zu bestimmenden Temperaturen unter 200° C. angestellt, eine genaue Messung der diesen Temperaturen entsprechenden Maximalspannung gestatten.

Untersucht man die Tafel der relativen Spannungen des *Calciumchlorid-Ammoniaks* ($Ca\,Cl, 4\,NH^3$), so findet man dafs zwischen 0° und 46°,2 C. die Spannungen des Ammoniakgases von 120^{mm} bis 1551^{mm} schwanken, d. h. den Lauf der Quecksilbersäule eines Manometers von übrigens willkührlichem Durchmesser gleich $1^m,431$ umfassen! Diese Verbindung ist daher ungemein geschickt zur Construction der empfindlichsten Thermometer, um Temperaturen zwischen 0° und 46° C. zu messen.

Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, dafs man für einen anderen Theil der Thermometerskale eine andere Verbindung unter den in Hrn. Isambert's Abhandlung angeführten auswählen mufs.

Da das Calciumchlorid-Ammoniak ein sehr leichtes Pulver ist, welches die Wärme schlecht leitet, so habe ich zum

1) *Thèse présentée à la faculté des Sciences de Paris, Juillet* 1868.

Material für die Hülle des neuen Thermometers auf Glas, als überdiefs zu zerbrechlich, verzichtet und dafür verzinntes Kupfer genommen. Diese Hülle besteht, als Behälter, aus einer platten runden Dose ungefähr von dem Durchmesser eines Fünffrankenstücks gegen 7 bis 8^{mm} Höhe und einem in deren Mitte befestigten hohlen Stiel von 4 bis 5^{mm} Durchmesser und 15^{cm} Länge. Durch das freie Ende dieses Stiels schüttet man 3 bis 4 Cub. Centm. oder höchstens ein Gramm recht trockenes Calciumchlorid-Ammoniak ($Ca\,Cl, 4\,NH^3$) in die Dose, und löthet darauf an dieses Ende ein Bleirohr von etwa $1,5^{mm}$ innerem Durchmesser und solcher Länge, dafs es von dem Aufstellungsort des Behälters bis zu dem die Spannungen anzeigenden Manometer reicht [1]). Diefs Manometer ist nichts anderes als eine Quecksilber enthaltende Glasröhre, neben welcher eine in Millimeter getheilte Skale steht. — Eine einfache gerade Röhre von 80^{cm} Länge, in eine Schale mit Quecksilber getaucht, würde für den Fall ausreichen, dafs man nicht Temperaturen über 30^{0} C. bestimmen wollte. — Die Luft des ganzen Apparats wird am offenen Schenkel des Manometers mittelst einer kleinen Pumpe ausgesogen und durch trocknes, reines Ammoniakgas ersetzt. Endlich treibt man den Ueberschufs dieses Gases durch vorsichtige Erwärmung des Behälters aus, so dafs die Spannung bei 0^{0}, nachdem sie constant geworden, die von Hrn. Isambert's Tafel angegeben, d. h. 120^{mm} geworden.

So construirt, ist das Thermometer zugleich graduirt, weil die besagte Tafel den der beobachteten Spannung zugehörigen Temperaturgrad angiebt, wohl verstanden bezogen auf den barometrischen Druck während der Beobachtung [2]). Uebrigens kann man sich der Verpflichtung, den

1) In dem letzten dieser Instrumente, welches ich construirte, war die Verbindungsröhre zwischen Behälter und Manometer 20 Meter lang.

2) Der Behälter dieser Instrumente kann noch kleiner seyn wie ich es angegeben habe. Für feine Untersuchungen, für sehr schwache Temperaturschwankungen brauchte er kaum die Gröfse eines Zehn-Centimenstücks bei 4 bis 5^{mm} Höhe zu haben. Da nämlich 1 Grm. des Chlorids $Ca\,Cl + 4\,NH^3$ nicht weniger als 758 Cub. Centim. Ammoniak-

Barometerstand zu berücksichtigen, entziehen, wenn man den Schenkel des Manometers, nachdem man ihn luftleer gemacht, hermetisch verschliefst.

Ein solches Instrument ist weder kostspielig, noch zerbrechlich, noch schwierig zu handhaben. Seine Empfindlichkeit in Bezug sowohl auf die Ausdehnung seiner Angaben, als auf die Schnelligkeit von deren Uebertragung ist sehr merkwürdig; überdiefs wird diese Empfindlichkeit, wie bei allen auf demselben Princip beruhenden Instrumenten, desto gröfser, jemehr die Temperatur steigt. Allein sein Hauptverdienst, dasjenige, durch welches es sich von allen anderen bisher bekannten Thermometern unterscheidet, das thermo-elektrische des Hrn. Becquerel ausgenommen, besteht darin, dafs es bei dieser Gröfse der augenfälligsten Angaben durch eine einfache Ablesung in jedem Augenblick die Temperatur des mehr oder weniger entfernten Mittels, in welches der Behälter eingetaucht ist, genau kennen lehrt; denn, ich wiederhole es, die beobachtete Spannung der Substanz oder der Temperaturgrad hängt nur von der Temperatur der in dem Behälter vorhandenen Substanz ab und nicht von deren Volum, so wenig wie von dem Volum oder der Temperatur anderer Theile des Apparats bis zum Manometer.

gas enthält, so würden 0,2 Grm. dieser Verbindung noch genug desselben enthalten für die Volumvergröfserung, die aus der Depression des Quecksilbers im Manometer (Durchmesser: 5 bis 6^{mm}) entsteht, ohne dafs die Dissociationsspannung aufhörte diejenige zu seyn, die der besagten Verbindung zukommt, gleichwie eine sehr kleine Menge Wasser eine hinlängliche Menge *gesättigten* Dampfs in einer Barometerröhre liefern kann, damit die Volumveränderung nur die ist, welche aus dem Auswuchs der Spannung entspringt.

XI. *Ueber die Helligkeit des von einer Turmalinplatte durchgelassenen Lichtes; von A. Kurz.*

Die Fresnel'schen Formeln der Intensität des in isotropen Mitteln gespiegelten und gebrochenen Lichtes bezeichnen eben so sehr einen wesentlichen Fortschritt als einen wesentlichen Mangel in der Theorie; die schnellfüfsige Theorie ist der durch mancherlei Umständlichkeiten erschwerten Messung vorangeeilt, aber sie hielt auch erschöpft inne, und fühlt das Wanken des Bodens unter ihren Füfsen.

Dafs E. Neumann jene Formeln auch auf zweiaxige Krystalle angewaudt hat [1]), gab mir erneute Veranlassung zum Studium der Erscheinung, welche eine gewöhnliche Turmalinplatte (parallel der optischen Axe geschliffen, von der Turmalinzange entlehnt) beim Durchsehen nach einer weifsen Fläche etwa, darbietet: fällt das Licht zuerst normal auf die Platte und man dreht alsdann dieselbe um die optische Axe, so bemerkt man eine nur geringe Abnahme der Helligkeit; dreht man aber um die Nebenaxe, wie ich die zur optischen Axe senkrechte Richtung in der Platte heifsen will, so ist die Abnahme der Helligkeit sehr bedeutend, so dafs schon um 45° etwa Dunkelheit eintritt [2]).

Zur Erklärung dessen können wir das einfallende unpolarisirte Licht von der Helligkeit 2 in zwei rechtwinklig zu einander polarisirte Componenten von der Helligkeit 1 zerlegt betrachten, und zwar nach der optischen und nach der Nebenaxe der zuerst normal gehaltenen Platte. In diesem Falle geschehen die Vibrationen der einen Componente parallel der optischen Axe, und bilden (unter Adoption der Fresnel'schen Anschauungsweise) den aufserordentlichen Strahl; die Vibrationen der anderen Componente sind pa-

1) Pogg. Ann. Bd. 33. 1834,

2) Diese Erscheinung ist in J. Müller's Lehrbuch nnter dem Namen Nörremberg's angeführt bei Auseinandersetzung des Begriffs der Polarisation.

rallel der Nebenaxe und bilden den ordentlichen Strahl, welcher bekanntlich schon bei einer geringen Dicke der Turmalinplatte stark absorbirt wird. Also haben wir es nur mit der ersten Componente zu thun.

Von dieser Anfangsstellung aus unterscheiden wir wie vorhin.

A) Drehung der Platte um die optische Axe.

Dieselbe kann als Analogon der Fälle betrachtet werden, für welche die Fresnel'sche Reflexionsformel gilt

$$\frac{\sin i - r}{\sin i + r} \text{ (für die Amplitude),}$$

wobei der nach zweimaliger Brechung austretende Strahl die Amplitude aufweist

$$a = \frac{\sin 2i \,.\, \sin 2r}{\sin^2 (i + r)}.$$

Die Quadrate derselben oder die Helligkeiten sind in der nachfolgenden Tabelle für die Incidenzen von 10 zu 10° berechnet unter der Annahme $n = 1{,}6$, was bei Turmalin nach Abzug der zweiten Decimale gültig ist. Für die Normalincidenz wird a zu

$$a_0 = \frac{4n}{(n+1)^2},$$

woraus nahezu $a_0^2 = 0{,}90$ hervorgeht; auf diese Helligkeit statt auf diejenige der einfallenden Componente (1) bezogen, wird für irgend eine Incidenz die Helligkeit des austretenden Lichtes

$$A = \frac{a^2}{a_0^2}.$$

B) Drehung der Platte um die Nebenaxe.

Hinsichtlich des Einfallens und der Reflexion würde jetzt die Formel kommen:

$$\frac{\tan i - r}{\tan i + r},$$

aber der nach zweimaliger Brechung austretende Strahl würde die Amplitude erhalten:

$$b = \frac{\sin 2i \sin 2r}{\sin^2 (i + r) \,.\, \cos^2 (i - r)},$$

welche immer gröfser als die zugehörige a wäre und sogar von $i = 0$ bis zum sogenannten Polarisationswinkel (zwischen 48 und 59°) wachsen würde. Siehe die Tabelle S. 315.

Die statt dessen eintretende rasche Verdunkelung rührt von der oben genannten Absorption her; der unter i einfallende Strahl vibrirt in der Einfallsebene; nehmen wir nun an, dafs für den Durchgang nur der Antheil $\cos i$ der einfallenden Amplitude 1 maafsgebend sey, welcher der optischen Axe parallel läuft (indem alle Oscillationen senkrecht zur optischen Axe absorbirt werden), und heifsen c die Amplitude analog den vorigen a und b, so tritt aus die Amplitude

$$c \cdot \cos i,$$

welche parallel der optischen Axe ist, während der austretende Strahl mit ihr den Winkel $(90 - i)$ bildet. (Die zur Veranschaulichung dienende Figur ist leicht zu entwerfen).

Diefs wäre also ein Lichtstrahl mit schrägen Vibrationen; zerlegt man dieselben in die senkrechten, transversalen Vibrationen, welche allein als Licht wahrgenommen werden, und in die longitudinalen, so tritt für das Auge aus die Amplitude

$$c \cdot \cos^2 i.$$

In diesem Producte c mit a zu verwechseln, liegt nahe genug, da es sich in beiden Fällen um Oscillationen handelt, welche im Turmalin parallel der optischen Axe stattfinden; auch die Einsprache von Seite der Doppelbrechung, dafs im einen Falle der nach i constante äufserste, d. i. vom ordinären entfernteste, Brechungsexponent, im letzteren Falle dagegen ein vom extraordinären gegen den ordinären Werth hin variirender Exponent und somit andere r anzuwenden wären, ist durch die unterschiedlose Annahme $n = 1{,}6$ beseitigt. Letztere aber ist für die Versuche, von welchen später noch die Rede seyn wird, hinreichend genau; denn differentiirt man defshalb a nach n, respective nach r $(d i = 0)$, und eliminirt dr mittelst der gemeinen Brechungsformel, so findet man leicht:

$$\frac{da}{a} = -2 \cdot \frac{dn}{n} \cdot \frac{\sin i - r}{\sin i + r} \cdot \frac{1}{\cos^2 r};$$

für $\frac{dn}{n}$ setzte ich $\frac{0{,}03}{1{,}62}$ oder $\frac{1}{54}$ und fand die in der Tabelle verzeichneten Werthe, welche sich von 1 bis $4\frac{1}{2}$ Proc. erstrecken; $\frac{d(a^2)}{2}$ wird zweimal so grofs, was allerdings in der zweiten Hälfte der Incidenzen von 3 bis 9 Proc. ausmacht.

Demnach enthält die Tabelle weiter noch die hypothetischen Helligkeiten $a^2 \cos^4 i$ (einfallende Lichtmenge gleich 1 d. i. der Hälfte des unpolarisirten Lichtes), ferner $\cos^4 i$ zum Vergleich der Drehungen B und A unter gleichen i, endlich

$$B = \frac{a^2 \cos^4 i}{a_0^2}$$

(bei $i = 0$ austretende Lichtmenge gleich 1, analog dem oben genannten Werthe A.)

i	r	a^2	b^2	$\frac{da}{a}$	$a^2 \cos^4 i$	$\cos^4 i$	A	B
10	6	0,88	0,88	0,009	0,82	0,94	0,98	0,91
20	12	0,87	0,90	0,010	0,68	0,78	0,97	0,76
30	18	0,85	0,93	0,011	0,48	0,56	0,94	0,53
40	24	0,82	0,96	0,014	0,28	0,34	0,91	0,31
50	29	0,75	0,99	0,018	0,13	0,17	0,83	0,14
60	33	0,63	1,00	0,024	0,04	0,06	0,70	0,04
70	36	0,44	0,93	0 033	0,00	0,01	0,49	0,00
80	38	0,18	0,59	0,045	0,00	0,00	0,42	0,00

Es erübrigt noch von den Versuchen zu sprechen, die ich angestellt, um dieselben mit dieser Tabelle zu vergleichen. Nur im Vorbeigehen nenne ich da manche anfängliche Vorkehrungen, wie die Benutzung des Turmalins als Analysator im Nörremberg'schen Polarisationsapparate, die Anwendung des Heliostaten und Flammenlichtes statt diffusen Tageslichts; ich erwähne eben so kurz der Streifung längs der optischen Axe (bei intensivem Lichte ein Beugungsspectrum gebend) und der Risse unvollkommener Spaltung längs der Nebenaxe bei meinen zwei Turmalinen, sowie der verschiedenen Färbungen im nämlichen Gesichtsfelde und

der Aenderungen der Incidenzen namentlich unter Drehung um die Nebenaxe [1]). Etwas eingehender will ich nur anführen wie ich den Anforderungen der Photometrie mich zu nähern suchte.

Ich befestigte meine beiden Platten vertikal auf dem Tischchen des zu Messungen mit dem Prisma eingerichteten Theodoliten, möglichst nahe im Centrum nebeneinander, und zog etwas divergirend auf einem langen Tische zwei Linien, auf welchen je ein Schirm von weifsem Papier, von dem hinter dem Beobachter befindlichen Fenster beleuchtet, hin und her geschoben wurde, in geringster Distanz vom Theodoliten $1\frac{1}{2}$ Meter; die Platten wurden normal zu diesen Linien aufgestellt, was mittelst von ihnen reflectirten Kerzenlichtes leicht gelang, die eine aber hatte die optische Axe, die andere die Nebenaxe vertikal. Durch Drehen des Tischchens um 40, 20° .... bekam ich alsdann diese Incidenzen und sah *A* und *B* neben einander, wie es zur Controle von $\cos^4 i$ erforderlich.

Bei $i = 10^0$ war kaum ein Unterschied bemerklich zwischen *A* und *B*.

Bei $i = 20^0$ trat derselbe schon sehr merklich auf, aber mit demselben auch die Schwierigkeit ein Messungsresultat aufzustellen; ich kann sagen dafs unter 10 Messungen [2]) zwei die Zahl 0,78 der Columne $\cos^4 i$ erreichten, während alle andern unter derselben blieben; Mittel 0,6, Minimum 0,5.

Bei $i = 30^0$ ist diefs in noch höherem Grade der Fall.

Bei $i = 40^0$ bleiben alle Messungen hinter der Tabelle zurück.

Bei $i = 50^0$ konnte man (Tageslicht) nur noch eine Spur von *B* erkennen; indessen sah man von einer Kerzenflamme noch bei $i = 70^0$ eine Spur.

1) Hr. Prof. Beetz gestattete mir in liberalster Weise die Untersuchung der sechs Turmaline der Sammlung im Münchener Polytechnikum.

2) Bei einigen unterstützte mich Hr. K. Schmitt, Assistent für Maschinenzeichnen und Geodäsie.

Daraus folgt also soviel, dafs die Zahlen der Columne $\cos^4 i$ von 20° angefangen, namentlich bei 30°, 40°, 50° zu hoch sind, desgleichen diejenigen der Columne B, wenn man die A als richtig annimmt. Letztere entsprechen namentlich in der ersten Hälfte der Tabelle leidlich, und wär A bei 60° und 70° heller als B resp. bei 20° und 30°. Weiteres unterliefs ich anzustellen oder unterlasse ich jetzt anzuführen in der Rücksicht, dafs bei der oben angeregten Verschiedenheit der Turmaline die Resultate blofs individuell seyn möchten; wie z. B. dieses Zurückbleiben der Messungen hinter der Tabelle auch den oben genannten Spaltungen längs der Nebenaxe aufgebürdet werden könnte. Sonach schliefse ich unter Hinweis auf den Eingang der Abhandlung.

Augsburg, am 24 Juni 1870.

XII. *Versuch eines Gesetzes über die Meeresströmungen und Zusatz zu meiner Notiz über die specifische Wärme der Luft bei constantem Volum; von Dr. Witte.*

Soviel ich weifs, ist ein Gesetz über die Meeresströmungen noch nicht bekannt. Durch das Folgende wird wenigstens ein Theil derselben, nämlich die in vielen Meerengen stattfindende doppelte Strömung, eine obere und eine ihr entgegengesetzte unterseeische, wie sie z. B. in den Strafsen von Gibraltar, Bab-el-Mandeb usw. sich findet, erklärt.

Sind A und B zwei durch einen Kanal verbundene Meeresbecken, und steht das Niveau von A n Fufs höher als das von B, ist ferner s das specifische Gewicht des Wassers in A, s_1 das specifische Gewicht des Wassers in B ($s_1 > s$), so erleidet das Wasser nur in der Tiefe m von beiden Seiten einen gleichen Druck, wo ist:

$$(m + n)\, s = m\, s_1.$$

Oberhalb dieser Schicht findet offenbar eine Strömung von *A* nach *B*, unterhalb von *B* nach *A* statt.

Um diese Betrachtungsweise auf ein concretes Beispiel anzuwenden, sey das specifische Gewicht des Wassers des Atlantischen Oceans 1,027, das der oberen Schichten des Mittelländischen Meeres bis zur Tiefe von 500′ im Mittel 1,037 und die zwischen den beiden entgegengesetzten Strömungen ruhende Wasserschicht befinde sich in einer Tiefe von 500′, so ergiebt sich daraus vermittelst der obigen Gleichung $n = 4', 88$, d. h. das Niveau des Mittelländischen Meeres liegt etwa 5′ tiefer als das des Atlantischen Oceans.

Die Theorie steht mit allen bisherigen Beobachtungen in so fern vollkommen im Einklange, als die obere Strömung stets nach dem Becken hingerichtet ist, dessen Wasser das gröfsere specifische Gewicht und das tiefere Niveau hat. Diese Niveaudifferenz ist in vielen Fällen nachgewiesen, jedenfalls ist in keinem Falle, wo eine Strömung stattfindet, das Fehlen derselben erwiesen [1]).

Vielleicht trägt diese Bemerkung dazu bei, den über diesen Gegenstand anzustellenden Beobachtungen eine bestimmte Richtung anzuweisen.

— Noch würde ich Sie bitten folgenden Zusatz zu meiner Arbeit, (Ann. Bd. 138, S. 155) die ich in experimenteller Hinsicht leider noch nicht habe weiter führen können, abdrucken zu lassen.

Setzt man in der S. 158 abgeleiteten Formel

$$v - v' = \Delta v, \; p' - p = \Delta p$$

so ergiebt sich

1) Wie unvollkommen die Beobachtungen in dieser Hinsicht noch sind, zeigt recht deutlich das Beispiel des rothen Meeres, welches noch Humboldt als weit über dem Niveau der andern Meere gelegen angiebt, eine Annahme, die erst bei Gelegenheit des Baues des Suezkanales widerlegt worden ist. Vielleicht hat gerade dieses Beispiel, welches ja allerdings, wenn es sich bewahrheitet hätte, mit der obigen Formel in directem Widerspruche stehen würde, eine richtige Auffassung der doppelten Strömung bisher verhindert.



$$\frac{c}{c_1} = 1 + \frac{p' v' - p v}{p (v - v')} = \frac{p' - p}{p} \cdot \frac{v'}{v - v'} = \frac{\varDelta p}{p} \; \frac{v - \varDelta v}{\varDelta v}$$

$$\text{I)} \qquad \varDelta p = \frac{c}{c_1} p \frac{\varDelta v}{v - \varDelta v}$$

d. h. wenn ein Gas comprimirt wird, ohne dafs es Wärme abgiebt, so ist die Zunahme des Druckes proportional dem ursprünglichen Drucke, so dafs sich die bei verschiedenen Barometerständen gemachten Beobachtungen leicht auf einander reduciren lassen. Ferner, $\frac{c}{c_1} = k$ gesetzt:

$$p + \varDelta p = p + kp \cdot \frac{\varDelta v}{v - \varDelta v} = \frac{p \cdot (v + (k-1) \varDelta v)}{v - \varDelta v}$$

$$(p + \varDelta p)(v - \varDelta v) = p (v + (k - 1) \varDelta v).$$

Führe ich noch statt t' und t'' die absoluten Temperaturen T' und T' ein, und setze $T'' - T' = \varDelta T$, so ist

$$\frac{p v}{T'} = \frac{(p + \varDelta p)(v - \varDelta v)}{T''} = \frac{p (v + (k - 1) \varDelta v)}{T''}$$

$$T'' = \frac{T' (v + (k - 1) \varDelta v)}{v}$$

$$\text{II)} \qquad T'' - T' = \varDelta T = T' (k - 1) \frac{\varDelta v}{v}$$

Wenn also ein Gas, ohne dafs es Wärme abgeben kann, comprimirt wird, so ist die Temperaturzunahme proportional der ursprünglichen absoluten Temperatur. Die Gleichung II) in etwas anderer Form, nämlich

$$\text{II, } a) \qquad \frac{\varDelta T}{T'} = (k - 1) \frac{\varDelta v}{v}$$

zeigt auch, dafs der Quotient aus der Temperaturzuuahme, dividirt durch die ursprüngliche absolute Terperatur, proportional ist dem Quotienten aus der Abnahme des Volumens dividirt durch das ursprüngliche Volumen. Die Gleichung I) läfst sich auf eine ganz ähnliche Form bringen:

$$\text{I, } a) \qquad \frac{\varDelta p}{p} = k \frac{\varDelta v}{v - \varDelta v}$$

Für die Ausdehnung gelten dieselben Formeln.

Plefs in Oberschlesien, den 26 Juni 1870.

XIII. *Berichtigung, das Universalkaleidophon betreffend.*

In der neuen, zweiten Auflage seines Lehrbuchs der Physik I. Bd. Seite 526 erwähnt Hr. Prof. Wüllner des »Universalkaleidophons« als eines »zuerst« von Lippich angegebenen Apparats. Die Priorität der Erfindung dieses einfachen Apparats hätte ich gegenüber einer Bemerkung von Hrn. Lippich selbst, in diesen Annalen Bd. CXX, S. 660, für mich beansprucht, wenn ich es für nöthig erachtet hätte, wenn nicht des Apparats in verschiedenen Lehrbüchern, als von mir erfunden, erwähnt würde. Die Abhandlung des Hrn. Lippich, worin ein, meinem Apparate ähnlicher, beschrieben wird, wurde am 31. October 1861 der Kaiserl. Akademie zu Wien vorgelegt. Mein »Universalkaleidophon« habe ich aber schon auf der Naturforscher-Versammlung zu Speier in der Sitzung vom 20. September 1861 angezeigt und mit demselben eine Reihe von Experimenten gemacht, insbesondere die von mir zuerst näher untersuchten Schwingungscurven mit elliptischen Componenten dargestellt. Abgesehen davon aber wurde der Apparat beinahe ein ganzes Jahr vorher in der Sitzung vom 13. November 1860 der hiesigen naturforschenden Gesellschaft vorgeführt, und über denselben von mir ein Vortrag gehalten, bei dem auch Hr. Prof. Wüllner zugegen war.

Marburg d. 27. October 1870.

F. Melde.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47

1870. ANNALEN *No.* 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLI.

I. *Ueber eine neue optische Methode, die Schwingungen tönender Luftsäulen zu analysiren; von Toepler und Boltzmann in Graz.*

§. 1.

Bereits im 128. Bande (S. 108) dieser Annalen wurde von Toepler durch eine Reihe von Versuchen auf die Vortheile hingewiesen, welche das stroboskopische Prinzip bei der Beobachtung schwingender Bewegungen bietet. Betrachtet man einen schwingenden Körper z. B. eine Saite bei *intermittirendem* Lichte, und ist die Schwingungsdauer der Saite nur sehr wenig verschieden von dem Zeitintervall, in welchem die intermittirende Lichtquelle je einmal aufleuchtet, so sieht man die Saitenschwingung mit allen ihren Eigenthümlichkeiten ganz langsam stroboskopisch reproducirt. Die Schwingungsdauer der stroboskopischen Bewegungserscheinung berechnet sich aus der Differenz zwischen Lichtintermittenz und Saitenschwingung genau so, wie die Schwebungen zweier sehr nahe gleichgestimmter Töne. Man kann also unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln stehende Schwingungen vieler Körper fast beliebig verlangsamt sehen und unter günstigen Verhältnissen ihre Details mit Mefsinstrumenten verfolgen, wie jede andere langsame Bewegungserscheinung.

Vom gröfsten Interesse war es nun, bei den Pfeifentönen unmittelbar die *Luftschwingungen* beobachten zu können, da durch solche Beobachtungen eine Reihe von bis jetzt experimentell sehr schwer zugänglichen Fragen (z. B. die Intensitäts- und Phasenverhältnisse der Partialtöne

eines Pfeifenklanges) der Beobachtung und Messung unterworfen werden können. Nach einem Vorschlage von Boltzmann war ein günstiger Erfolg zu erwarten, wenn die Strahlen ein und derselben intermittirenden Lichtquelle zur Hälfte durch ruhende, zur Hälfte durch schwingende Luft geführt, und dieselben später zur Interferenz gebracht werden. Da hierbei die letzteren Strahlen durch den Wechsel von Verdichtung und Verdünnung abwechselnd eine Verzögerung und eine Vorauseilung erfahren, *so mufs eine schwingende Bewegung der Interferenzstreifen entstehen, welche wegen der Intermittenz der Lichtquelle nach dem stroboskopischen Princip verlangsamt erscheint*, also durch Messung verfolgt werden kann. Aus der gemessenen Bewegung der Interferenzstreifen läfst sich alsdann ohne Schwierigkeit die Bewegung der schwingenden Luftsäule berechnen. Die gebotenen Vortheile sind augenfällig, da man neben der Art und Intensität der Bewegung auch gleichzeitig mit gröfster Schärfe die Schwingungsdauer bestimmen kann.

Es wurde zu dem Ende von Toepler ein Apparat construirt, welcher den Vorschlag zunächst auf gedeckte Pfeifen anzuwenden erlaubt. Mit diesem Apparat haben wir eine Reihe von Messungen über Intensitätsverhältnisse usw. der Luftschwingungen angestellt. Dabei hat sich thatsächlich herausgestellt, dafs nach möglichster Vermeidung der praktischen Schwierigkeiten durch das nunmehr erweiterte vibroskopische Princip ein Beobachtungsverfahren geboten ist, welches sich in Bezug auf die Messung kleiner Zeitgröfsen unbedenklich als ein sehr genaues Hülfsmittel bezeichnen läfst, wie die im zweiten Paragraphen mitgetheilten Resultate beweisen.

Beschreibung des Apparates. Zur Herstellung des stroboskopischen Sehens mufste zunächst eine bequem und genau regulirbare, intermittirende Lichtquelle geschaffen werden. Es wurde zu diesem Zwecke die bekannte Helmholtz'sche Unterbrechungsgabel an den beiden Zinken mit leichten Spaltenschirmen versehen, welche dicht hinter-

einander stehen und bei der Anregung der Gabel in entgegengesetztem Sinne schwingen. Die Spalten lassen nur beim Uebereinandergleiten in der Mittelstellung je einmal ganz kurze Zeit die Strahlen einer dahinter gestellten Lichtquelle hindurch. Fig. 1, Taf. IV zeigt die Zinkenenden *a* und *b* der horizontal gestellten Gabel. Auf das Zinkenende *a* ist ein Schuh fest aufgeschraubt, welcher ein sehr leichtes Blechrähmchen *c* mit rechteckiger Oeffnung trägt. Auf dieses Rähmchen kann durch kleine Schrauben eine dünne Blechplatte *d* aufgeschraubt werden, so dafs die rechteckige Oeffnung in *c* bis auf eine Spalte von beliebig zu wählender Weite verdeckt ist. An dem unteren Stimmgabelende *b* ist eine ganz analoge Vorrichtung angeschraubt, bei welcher jedoch alle Theile in umgekehrter Lage geordnet sind. Die beiden Spaltenvorrichtungen schwingen so nahe hintereinander, als es ohne gegenseitige Störung zuläfsig ist. *EE* sind die mit verstellbaren Fortsätzen *FF* versehenen Pole des Elektromagneten, *G* und *G* die auf den Zinken verschiebbaren Laufgewichte zum Tieferstimmen. Eine Erhöhung des Tones der Gabel erhält man, indem man die parallelen Beine der Gabel durch eine in der Figur nicht weiter angedeutete, eigenthümliche Klemmvorrichtung vom Grunde der Gabel aus successive verkürzt.

Die obere Gabelzinke dient zur Stromunterbrechung in den Windungen des Elektromagneten *E* und somit zur selbstthätigen Unterhaltung der Schwingungen. Es tritt nämlich bei *a* ein gekrümmter Stift hervor (in der Figur nicht abgebildet), welcher seitlich in ein Quecksilbernäpfchen eintaucht, so dafs der durch die Gabel und den Elektromagneten geleitete Strom beim Aufwärtsschwingen unterbrochen wird, wie bei der Helmholtz'schen Gabel. Man kann jedoch die Excursionen beträchtlich steigern, wenn man dafür sorgt, dafs die Stromschliefsung während der Aufwärtsbewegung des Gabelendes *a* sehr merklich länger dauert, als bei der Abwärtsbewegung. Diesen Zweck erreicht man am einfachsten durch einen kupfernen, am Ende conisch verjüngten Unterbrechungsstift. Derselbe ist ganz

mit isolirender Substanz überzogen und nur seine Endfläche, welche versuchsweise bis auf einen passenden Querschnitt abgefeilt wird, ist nackt. An diesem adhärirt das Quecksilber durch Amalgamation leicht in Form eines Fadens. Wird nun die Gabel stark angeschnellt, indem man gleichzeitig den Quecksilbernapf durch Handhabung einer Schraube von unten nähert, so wachsen die Excursionen sehr rasch und das Auge sieht den Unterbrechungsfunken um etwa 2^{mm} gewissermaſsen über der Quecksilberoberfläche schweben. Unsere Gabel giebt bei ihren tieferen Tönen mit einem Zink-Eisenbecher leicht Excursionen von 6 bis 7^{mm} [1]), und schwingt so viele Stunden fort. Das Quecksilber wird nicht mit Alkohol oder Wasser bedeckt.

Da bei unserer Einrichtung die Relativbewegung beider Spalten gleich zu setzen ist der doppelten Bewegung einer einzigen Spalte, so ist leicht zu erkennen, daſs man zur Herstellung des stroboskopischen Sehens ziemlich weite Spalten anwenden kann, was mancherlei Vortheile hat. Man kann die Spaltenvorrichtung natürlich sehr bequem auch zur subjectiven Beobachtung von Schwingungen benutzen, indem man durch die vibrirenden Spalten mit Auge oder Fernrohr nach dem abgestimmten, schwingenden Körper hinblickt. Bei den vorliegenden Beobachtungen waren die Spalten stets vor der Oeffnung eines Heliostaten aufgestellt, um ein intermittirendes Strahlenbündel zu erhalten. Hervorzuheben ist für *alle* Benutzungen der Gabel, daſs sich die Spalten genau beim Durchgang durch ihre Ruhelage und nicht früher oder später decken müssen, da sonst die Lichtintermittenz, welche zweimal während einer Gabelschwingung wiederkehrt, zwei ungleiche Zeitintervalle bildet.

1) Bemerkung. Denselben Erfolg könnte man, wie leicht einzusehen auch dadurch erzielen, daſs man zwei genau gleichgestimmte Unterbrechungsgabeln derart combinirt, daſs je eine den Strom des Elektromagneten der anderen unterbricht. Die Schwingungen würden einen Phasenunterschied von $\frac{1}{4}$ Schwingung annehmen, so daſs jede Gabel nur während der günstigen Hälfte ihrer Bewegung von ihrem Magneten afficirt würde.

Damit das stroboskopische Sehen deutlich werde, mufs die Zeit, während welcher Licht durch die Spalten dringen kann, immer klein seyn im Verhältnifs zu der Zeit einer Halbschwingung der Gabel. Nennt man letztere Zeit T, die Zeit des Lichtdurchganges t, ferner b die Spaltenweite und a die Amplitude der Bewegung, so findet sich leicht, dafs

$$t = \frac{2T}{\pi} . \arcsin \frac{b}{2a},$$

oder bei kleiner Spaltweite

$$\frac{t}{T} = \frac{b}{\pi a} \text{ ist.}$$

Ist also $b = 1$ Mllm., $a = 3$ Mllm., so ist das Verhältnifs

$$\frac{t}{T} \text{ nahe } = \frac{1}{9},$$

was bei den Versuchen bereits genügt. Trägt man die Zeit als Abscisse, die Helligkeit als Ordinate auf, so gestaltet sich der periodische Verlauf der Helligkeit graphisch, wie in Fig. 2 Taf. IV [1]).

Vor der Beschreibung der andern Theile des benutzten Pfeifenapparates verweisen wir zunächst auf die Skizze Fig. 3, aus welcher die allgemeine Zusammenstellung ersichtlich ist. Auf die richtige Wiedergabe der Dimensionen ist hierbei nicht Rücksicht genommen; dieselben finden sich weiter unten. H ist ein Heliostat, in dessen Rohr eine mikrometrisch zu regulirende Spalte s eingesetzt ist. Dicht vor derselben werden die vibrirenden Stimmgabelspalten v genau in demselben Niveau aufgestellt. Auch die Spalte s hat bei den Versuchen, wie unten zu ersehen, einen bestimmten Zweck. Die horizontalen Lichtstrahlen gelangen von v aus auf das Ende der lothrecht gestellten Pfeife P. Dieselbe hat eine dünne, genau eben geschliffene Deckplatte e von Eisen, welche hermetisch an die Plangläser gg schliefst. Letztere bilden zur Hälfte Theile der Pfeifenwand, zur Hälfte ragen sie über die Platte e hervor. Die Pfeife ist

1) Auch Prof. Mach in Prag benutzt die elektromagnetische Gabel, jedoch mit einfachem Spaltenschirm zu vibroskopischen Versuchen.

so aufgestellt, dafs die von *v* ausgehenden Lichtstrahlen halb durch die Pfeife, halb dicht über der Deckplatte durch die beiden Glasscheiben *gg* gehen. In der Richtung der Strahlen folgt dann ferner das Interferenzprisma *f*, mit seiner brechenden Kante ebenfalls genau in die Ebene der Platte *e* eingestellt. Wird durch einen Schirm *d* mit entsprechender Oeffnung störendes Seitenlicht abgehalten, so kann man sehr leicht in einiger Entfernung hinter der Pfeife die Fresnel'schen Interferenzlinien beobachten. Zu dem Ende ist ein Rohr *k* mit Lupe *o* und Fadenkreuz *i* in der Strahlenrichtung aufgestellt, so dafs das beobachtende Auge den Kreuzungspunkt der Fäden auf der Interferenzerscheinung deutlich projicirt sieht.

Sehen wir vorläufig von weiteren Einzelnheiten ab, so ist klar, dafs durch das Tönen der Pfeife die Lichtstrahlen, welche durch die Pfeife gingen, im Momente der Luftverdichtung eine Verzögerung, bei der Luftverdünnung eine Vorauseilung erfahren. Im ersten Falle müssen die Interferenzstreifen nach abwärts, im zweiten nach aufwärts vor dem Fadenkreuz rücken, wie ohne Erörterung zu verstehen ist. Sind die Stimmgabelspalten in Ruhe, so dafs also constant Licht auf die Pfeife fällt, so schwingt die Interferenzfigur so schnell wie der Pfeifenton. Daher wird die Erscheinung beim Anblasen der Pfeife sofort verworren, weil das Auge den Schwingungen nicht folgen kann. Wenn aber die Stimmgabel schwingt, das Licht also intermittirt, so tritt stroboskopisches Sehen ein und bei hinreichendem Einklange kann die Dauer einer Schwingung der Streifen sehr leicht bis auf 5 Sec. und mehr gebracht werden.

Soll die stroboskopische Bewegung der Interferenzfigur gemessen werden, so sind jedoch mancherlei Schwierigkeiten zu beachten, welche bei unserem Apparate aber glücklich beseitigt werden konnten. Zunächst ist die Bewegung der Interferenzstreifen bei einmaligem Durchgang des Lichtes durch die Pfeifendicke zwar sichtbar, aber viel zu klein zu genauen Messungen. Es wurde daher das Licht zwischen den Platten *gg* Fig. 3 Taf. IV sowohl innerhalb als

aufserhalb der Pfeife durch Spiegelung oftmals hin und her geführt, bevor dasselbe auf das Prisma *f* gelangte. Die Beschaffenheit des gedeckten Pfeifenendes ist deutlicher aus Fig. 4 Taf. IV zu ersehen. Die Glasplatten *gg* waren kreisförmig und so genau planparallel, dafs sie mit dem Theodoliten geprüft keine mefsbare Ablenkung hindurchgehender Strahlen bewirkten. Auf der äufseren Seite wurden sie bis auf ein kleines Segment belegt, wie aus den schraffirten Theilen der Fig. 4 zu ersehen ist. Die Platten pafsten in halbkreisförmige Ausschnitte der Holzwände der Pfeife und waren 3 Mllm. dick, während die Wanddicke der Pfeife etwa 8 Mllm. betrug. Zuerst wurde nun die geschliffene Eisenplatte *e* auf die ganz ebenen Ränder der Pfeife aufgelegt und mit (in der Figur weggelassenen) Eisenschienen und Schrauben unwandelbar befestigt. Alsdann wurden die Glasplatten an die geschliffenen Kanten *rr* der Deckplatte dicht angelegt und mit Klebwachs am Holze leicht befestigt. Durch Druck mit dem Finger ist es nun bequem dahin zu bringen, dafs die spiegelnden Flächen genau parallel stehen, was daran zu erkennen ist, dafs beim Hineinschauen durch eine der unbelegten Stellen die vielfachen Spiegelbilder der Platte *e* genau eine einzige Ebene zu bilden scheinen. Auf diese Weise konnte es erreicht werden, dafs die in der Richtung von *s* Fig. 4 einfallenden Strahlen in und aufserhalb der Pfeife 11 mal die Pfeifendicke durchliefen und doch noch später sehr schöne Interferenzlinien zeigten (natürlich nur bei directem Sonnenlicht).

Nachdem in der eben besprochenen Weise die Spiegel justirt waren, wurde das ganze Pfeifenende zur vollkommenen Dichtung und Befestigung mit Wachs umgossen (natürlich mit Ausnahme des Theils der Deckplatte *e* gerade zwischen den Spiegeln). Es ist jedoch noch eine Schwierigkeit zu beseitigen, welche sich alsbald bei Vorversuchen herausstellte. Trotz der dicken Holzwände der Pfeife und der Verschraubungen am Ende derselben hat man bei starkem Tönen auf die Bewegung der Pfeifenwände Rücksicht zu nehmen. Durch das Mitschwingen der Wände entsteht

nämlich eine Vibration der Spiegel, welche ohne Vorsichtsmafsregeln sogar eine weit gröfsere Bewegung der Interferenzfigur veranlassen kann, als der Wechsel der Luftdichte in der Pfeife [1]). Es genügte jedoch vollkommen, das Pfeifenende, bevor die Spiegel nach obiger Vorschrift eingesetzt wurden, von allen vier Seiten her in sehr starke, schwere, hufeisenförmige Klemmvorrichtungen sehr fest einzuspannen (auch diese sind in der Figur weggelassen). Ferner ist, wie Fig. 3 nur andeutet, das Interferenzprisma mit der Pfeifenwand fest verbunden. Natürlich würde eine Erschütterung des Prisma ebenso schädlich seyn, wie die der Spiegel. Aber jene Einklemmung des Pfeifenendes beseitigt diese Störungen hinreichend. Man hat aufserdem ein sehr bequemes Mittel, vor jedem Versuch den Einflufs der Wanderschütterung zu controliren. Man braucht nur die untere Hälfte der Glasscheibe *gg* Fig. 3 Taf. IV zu verdecken, so dafs nur Licht *über* der Pfeife aufs Prisma fällt. Schiebt man dann Prisma und Lupe auf ihren Trägern etwas aufwärts, so erscheint eine Interferenzfigur von solchen Strahlen, die nur aufserhalb der Pfeife verlaufen. Schwingen nun die Streifen beim Tönen der Pfeife mit, so rührt in diesem Falle die Bewegung allein von den Spiegeln oder dem Prisma her. Es war nun dieser Fehler durch obiges Hülfsmittel zwar nicht *absolut* zu vermeiden, denn bei möglichst starkem Anblasen gab die Wanderschütterung immer noch bei elfmaliger Reflexion eine Verschiebung der Interferenzfigur um etwa die Breite eines Interferenzstreifens. Allein ihr Einflufs konnte thatsächlich vernachlässigt werden bei den mäfsigen Pfeifentönen, welche in den ersten Versuchsreihen des folgenden Paragraphen gemessen wurden. Die durch die Luftschwingungen veranlafste Streifenverschiebung betrug hingegen selbst bei den schwächsten Pfeifentönen mehrere ganze Streifenabstände.

1) Aus diesem Grunde ist das Resultat der Vorversuche, welches in einer Notiz des K. K. akademischen Anzeigers in Wien mitgetheilt wurde, etwas zu grofs; man vergleiche die unten mitgetheilten genauen Messungen.

Wir wollen nun beschreiben, wie mit dem Apparate genaue Messungen ausgeführt werden. Es sey daher vorausgesetzt, dafs die Pfeife durch einen constanten Luftstrom angeregt werde, von dessen Erzielung noch unten die Rede seyn wird. Ferner seyen Stimmgabel und Pfeife so abgestimmt, dafs die stroboskopische Schwingung der Interferenzlinien etwa 3 bis 5 Sekunden dauert. Das Fadenkreuz wird zu den Streifen so angestellt, wie es Fig. 5, Taf. IV zeigt. Es ist nun bekannt, dafs man zwar nicht mit Genauigkeit eine beliebige Stellung des Fadenkreuzungspunktes *zwischen* je zwei benachbarten Streifen abschätzen kann; es ist aber nicht minder bekannt, dafs man mit einer sehr bemerkenswerthen Genauigkeit erkennen kann, wenn der Kreuzungspunkt *mit der Mitte* eines dunklen oder hellen Streifens coincidirt, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man das Kreuz irgend eines feinen Winkelmefsapparates mikrometrisch wiederholt auf ein und denselben Streifen einstellt. Man erhält übereinstimmende Resultate, namentlich, wenn man durch passende Regulirung der Spaltenbreite die Streifen recht schwarz erscheinen läfst. Diefs ist aber mittelst der fixen Spalte *s*, welche mitten hinter der intermittirenden Spalte *v* steht, (Fig. 3 Taf. IV) während des Versuches ohne Störung der übrigen Theile möglich.

Es erhellt aus dem Gesagten, dafs man auch bei langsamer Schwingung der Streifen nach oben und unten mit grofser Zuverlässigkeit die Zeitpunkte angeben kann, in denen das Fadenkreuz scheinbar gerade über die Mitte eines hellen oder dunklen Streifens rückt. Bei unseren Versuchen war es nicht nöthig, monochromatisches Licht zu benutzen, da wir vorläufig nur Pfeifenklänge untersuchten, bei denen in Maximo fünf dunkle Streifen bei einer Schwingung durchs Fadenkreuz gingen. Die mittleren Streifen der Interferenzfigur sind aber kaum farbig gesäumt, so dafs wir im Interesse der Helligkeit weifses Licht wählen konnten, dann aber natürlich in der Rechnung die Wellenlänge der hellsten Spectralstrahlen zu Grunde legen mufsten.

Der Beobachter hatte nun, ins Ocular *o* Fig. 3 Taf. IV

blickend, einen Taster *T* zur Hand, mit welchem ein galvanisches Element *E* geschlossen werden konnte, so dafs auf dem Papierstreifen eines elektromagnetischen Registrirwerkes *R* die obigen Durchgangspunkte registrirt wurden. Zugleich aber war in einer anderen Schliefsung ein in der Figur nicht verzeichnetes Secundenpendel eingeschaltet, welches auf demselben Papierstreifen Sekundenpunkte markirte. Auf diese Weise war es möglich, die registrirten Beobachtungen auf absolutes Zeit-Mafs umzurechnen. Es ist nun sofort klar, dafs die Abstände der vom Beobachter registrirten Punkte periodisch variiren müssen und dafs aus denselben bei hinreichender Anzahl der registrirten Punkte der Verlauf der Dichtigkeitsänderung im Knoten, also auch die Bewegung der Lufttheilchen in der Pfeife und Intensitätsverhältnisse der etwa vorhandenen Obertöne berechnet werden können.

Als Beispiel geben wir in Fig 6 Taf. IV naturgetreu in wirklicher Gröfse das Ansehen eines Stückes des Streifens, welcher zu den ersten Messungen des folgenden Paragraphen diente, Messungen bei sehr geringer Tonstärke, welche, wie die Rechnung zeigt, bis auf eine äufserst kleine mittlere Differenz mit einer einfachen Sinusbewegung der Lufttheilchen übereinstimmen. In der Horizontallinie von *m* bis *m'* sind die vom Secundenpendel markirten Punkte, in der Linie *nn'* die Punkte des Beobachters zu finden. Eine ganze Auf- und Abwärtsbewegung der Interferenzlinien umfafst also das Stück des Papiersteifens von *E'* bis *F*. Man sieht, dafs jede Halbschwingung durch fünf Punkte (wie z. B. *C' B' A B C*) dargestellt ist. Diese Punkte bezeichnen die Augenblicke, in welchen nach einander Helligkeitsmaxima und Minima der Interferenzfigur durchs Fadenkreuz gingen. Da der Beobachter unwillkürlich kurze Striche schreibt deren Länge veränderlich ausfällt, so ist es bei der Messung nöthig zu wissen, in welcher Richtung der Schreibstift des Registrirwerkes auf dem Papierstreifen geschrieben hat. Diese Richtung ist in Fig. 6 Taf. IV durch einen Pfeil angedeutet. Man hat also bei der Messung der Zeitabstände

die links befindlichen Anfangspunkte der Striche ins Auge zu fassen, was durch punktirte Vertikallinien angedeutet ist.

Endlich ist noch die Gebläsevorrichtung zu erwähnen. Die Herstellung eines hinreichend constanten Luftstromes war bei den Versuchen die gröfste praktische Schwierigkeit, da die Schwingungszeit der Interferenzfigur so äufserst sensibel für sehr kleine Schwankungen in der Tonhöhe der Pfeife ist; die letztere steigt bekanntlich mit der Stärke des Anblasens. (Am geeignetsten wäre wohl ein Wassertrommel- oder Centrifugalgebläse). Nach mehreren Versuchen gelang die Erzielung eines genügend constanten Luftstromes auf folgende Weise. In Fig. 3 Taf. IV stellt L den etwa 2 Kubikfufs fassenden Windfang eines Doppelgebläses dar. Zwei unterhalb befindliche, kleine Blasebälge pumpen Luft in L, wenn man eine seitliche, (nur punktirt angedeutete) Hebelvorrichtung rr handhabt. Die Wände von L waren dünne, bewegliche Holzplatten mit Lederdichtung. Der Wind gelangt durch eine Leitung von u bis w zur Pfeife. Ist L durch Gewichte belastet, so kann man allerdings die Thätigkeit des Pumpenwerks so einrichten, dafs ein Holzstab a, welcher mit seinem oberen Ende über den Gebläsetisch hervorragt, stets ein und dieselbe Höhe beibehält, was an einem seitlich angebrachten Zeiger z mit Leichtigkeit beurtheilt werden kann. Allein das Belastungsgewicht schwankt dabei und bewirkt durch seine träge Masse in L Stöfse, welche sich wellenartig bis zur Pfeife fortpflanzen. Diese Stöfse aber müssen die Erscheinung trüben. Wenn man bedenkt, dafs eine stroboskopische Streifenschwingung von 5 Secunden Dauer nicht weniger als 900 Pfeifenschwingungen zusammenfafst, so ist leicht zu verstehen, dafs durch rasche Schwankungen in den gesetzmäfsigen Elongationen ein Mattwerden der bewegten Interferenzstreifen entsteht, welches dieselben leicht bis zur Unkenntlichkeit verwischt. Der Masseneinflufs des Belastungsgewichtes läfst sich zum gröfsten Theile unschädlich machen, indem man dasselbe gänzlich durch eine leichte, aber starke Feder F Fig. 3 Taf. IV ersetzt, welche mit Hülfe des Zeigers z wie oben

auf nahe constanter Spannung erhalten wird. Nun blieben hauptsächlich noch die Stöfse der Klappenventile unschädlich zu machen. Diefs gelang denn auch, indem zwischen Gebläse und Pfeife zwei sehr grofse Glasballons eingeschaltet wurden, von denen der zweite zum gröfsten Theil mit etwa nufsgrofsen, rauhen Kalksteinstücken gefüllt war. Wellenförmige Stöfse, welche sich von *L* über *u* und *X* nach *Y* fortpflanzen, werden durch die vielen Reflexionen in der Füllung fast ganz vernichtet, während der Widerstand gegen die strömende Bewegung der Luft nicht beträchtlich ist. Ferner haben wir bei den meisten Versuchen zu den Leitungen *u* und *w* sehr lange Gummischläuche von etwa $\frac{3}{4}$ Zoll Weite benutzt. Zwei Wasser-Manometer *m* und *M* zeigten den Druck, ersteres im Ballon *Y*, das zweite unmittelbar unter dem Pfeifenhalse. Das letztere war der den Luftstrom regulirenden Hülfsperson unmittelbar sichtbar, indem ein Schlauch *h* die Verbindung von *M* bis *q* vermittelte. Es gelang nun leicht, wenigstens bei den schwächeren Erregungen der Pfeife, den Windstrom so constant zu erhalten, dafs das Manometer *M* sich während der Versuche gar nicht merklich änderte. Allerdings erschienen die Interferenzstreifen während der stroboskopischen Schwingung stets etwas matter, als im Ruhezustande, jedoch nicht so sehr, dafs es die Messungen gehindert hätte.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dafs sich sowohl die Pfeife, als auch die Lupe und der Taster auf gesonderten, soliden Unterstützungen befanden, damit aufser der Luftschwingung nicht etwa anderweitige Erschütterungen im Gesichtsfelde gesehen werden konnten.

Schliefslich geben wir die wichtigsten Dimensionen des oben beschriebenen Apparates. Da zunächst eine Prüfung über die Genauigkeit der Messungen nöthig war, so wählten wir eine solche Pfeife, welche bei nicht zu starker Anregung voraussichtlich den Grundton möglichst rein liefert, d. h. eine im Verhältnifs zur Länge sehr dicke Pfeife. Unsere Pfeife sprach sehr gut an. Bei starkem Blasen, bei dem allerdings Obertöne hinzutraten, war der Klang sehr

voll und kräftig. Um den Grundton ganz in den ersten Oberton überspringen zu lassen, mufste jedoch mit einer ganz beträchtlichen Vehemenz geblasen werden. Alle Beobachtungen wurden mit Sonnenlicht gemacht, da Lampenlicht schon bei dreimaliger Reflexion zu lichtschwache Interferenzlinien gab.

Schwingungszahl der Pfeife pro Secunde . .	181,
Länge der Pfeife	360 Mllm.
Querschnitt der Pfeife	59 und 52 Mllm.
Breite der Mundöffnung	52 Mllm.
Höhe der Mundöffnung	17 Mllm.
Dicke der Luftsäule zwischen den Glasplatten *gg* Fig. 3, Taf. IV	58,5 Mllm.
Dicke der Glasplatten	3 Mllm.
Breite der lichtgebenden Spalte bei den meisten Versuchen	0,4 Mllm.
Excursionen der schwingenden Spalten .	5 bis 6 Mllm.
Abstand von *v* bis *g* in Fig. 3, Taf. IV . .	4500 Mllm.
Abstand von der Pfeife bis zur Lupe . . .	750 Mllm.

Aufserdem sey noch erwähnt, dafs es viel bequemer ist, *während der Versuche die Pfeife und nicht die Gabel abzustimmen.* Die Pfeife besitzt daher neben der Mundspalte zwei Schieber, (*l* in Fig. 3) welche der Beobachter nur seitlich hervorzuziehen braucht, um die Pfeife tiefer zu stimmen. Ferner braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs es sich für bestimmte Fälle der Untersuchung empfehlen würde, das Licht in der Längsrichtung durch die gedeckte Pfeife zu senden.

§. 2.

Luftschwingung in der gedeckten Pfeife.

Es wurde mit unserer Pfeife, welche wohl als eine sehr weite bezeichnet werden kann, zunächst die Luftschwingung bei möglichst mäfsigem Anblasen analysirt. Da hierbei mit Sicherheit der einfachste Fall einer stehenden Welle zu erwarten war, (Helmholtz, Tonempfindungen Seite 152), so konnten wir an diesem Falle die Genauigkeit unserer Mes-

sungen prüfen. Alsdann wurde das Verfahren auf Schwingungen ausgedehnt, bei welchen Obertöne deutlich hervortraten.

Schwingungen bei schwachem Anblasen. Bei 28^{mm} Wasdruck (es ist stets der bei q Fig. 3 gemessene zu verstehen) begann die Pfeife zu tönen, jedoch matt. Der Druck wurde auf 40^{mm} gesteigert und dort constant erhalten. Vor der Beobachtung war das Fadenkreuz auf den mittleren dunklen Streifen der Interferenzerscheinung Fig. 5 Taf. IV eingestellt. Es zeigt sich nun beim Tönen, dafs die Excursionen der Streifen nach oben und unten, soweit man schätzen konnte, gleich waren. Die Streifen rückten etwa um den Abstand x bis y der Fig. 5 auf und nieder, was vorläufig andeutete, dafs bei unserer Pfeife Verdichtungen und Verdünnungen gleich waren. (Nach den Versuchen von Kundt ist diefs je nach der Stellung der Mundspalte durchaus nicht bei allen Pfeifen der Fall). Die Gesammtverschiebung der Streifen wurde vorläufig auf etwa das 2,4 bis 2,5 fache des Abstandes zweier dunkler Streifen geschätzt. (Diesen Abstand nennen wir in der Folge kurz »Streifenabstand«).

Nun wurde diese Schwingung registrirt. Es ist aus Fig. 5 ersichtlich, dafs bei einer Halbschwingung zwischen x und y drei Minima und zwei Maxima der Helligkeit durchs Fadenkreuz gehen mufsten, welche auf dem Papierstreifen (Fig. 6) Gruppen von je fünf Punkten lieferten. Es ist leicht einzusehen, dafs in der Fig. 6 A dem mittleren, C und C' den beiden äufseren dunkeln Streifen entsprechen, während B und B' die Durchgangspunkte der beiden Helligkeitsmaxima sind. Die Punkte D und D' gehören den beiden benachbarten Halbschwingungen an. Halbirt man die Abstände DC und $C'D'$, so stellen die Halbirungspunkte E' und E offenbar den Anfang und das Ende unserer Halbschwingung dar. Schon der blofse Anblick der Punktreihe zeigte, dafs bei dieser Tonstärke die Schwingungsform kaum wesentlich von einer einfachen Pendelbewegung abweichen kann. Der Umstand, dafs die Abstände DC, $D'C'$ usw. der letzten Punkte benachbarter Halbschwingungen durchschnitt-

lich denselben Werth hatten, bestätigte, dafs bei unserer Pfeife Luftverdichtung und Verdünnung gleich grofs waren, wenigstens innerhalb der Grenzen der Mefsbarkeit.

Wir wollen zunächst nur die Bewegung der Interferenzstreifen als eine gegebene, stehende Schwingungs-Erscheinung im Auge behalten und erst später über den Zusammenhang mit der Luftbewegung in der Pfeife sprechen; dieser Zusammenhang ist jedoch ein äufserst einfacher. Jede pendelartige Bewegung der Luftsäule erzeugt eine pendelartige Bewegung der Streifen.

Es war nun zunächst zu untersuchen, bis zu welchem Grade der Annäherung die bei obigem schwachen Tone registrirten Streifenschwingungen mit einer einfachen Sinusbewegung übereinstimmen. Zu dem Ende wurden die registrirten Punktabstände bei einer gröfseren Zahl von Schwingungen gemessen. Es ist klar, dafs die stroboskopische Erscheinung bei den Beobachtungen trotz aller Vorsicht bald rascher, bald langsamer verlief; da dieselbe ja aus dem Unterschiede zweier Schwingungserscheinungen entspringt, deren kleinste Schwankungen somit von grofsem Einflusse sind. Von den registrirten Schwingungen wurden daher nur solche der Messung unterzogen, deren vorhergehende und nachfolgende möglichst gleichbeschaffen waren, während welcher also die Tonhöhe nicht bedeutend variirt haben konnte. Die Länge der in den folgenden Beobachtungsreihen gemessenen stroboskopischen Schwingungen betrug auf dem Papierstreifen zwischen 2,6 und 5 Secunden, je nach der Abstimmung von Pfeife und Gabel, welch letztere natürlich auf die *Art* der Streifenbewegung *keinen Einflufs* hat. Die mittlere Dauer unserer stroboskopischen Schwingungen war also etwa 3,8 Secunden.

Wir wollen nun die Zeit bei allen Schwingungen vom Durchgange des mittleren schwarzen Streifens, also vom Moment der Markirung des Punktes A in Fig. 6 Taf. IV zählen. Für den Fall einer einfachen Pendelbewegung ist dann die Ausweichung des mittleren Streifens zur Zeit t gegeben durch die bekannte Formel

$$y = a \sin \frac{2\pi t}{T} \qquad (1).$$

Wir wollen ferner zur Messung dieser Ausweichungen die Distanz zweier schwarzer Streifen als Einheit wählen. Verfliefst nun von der Markirung von A bis zu derjenigen des Punktes B (Fig. 6) die Zeit t_1, so ist hier $y = \frac{1}{2}$, da der Punkt B dem nächsten hellen Streifen entspricht. Wir erhalten also:

$$\tfrac{1}{2} = a \sin \frac{2\pi t_1}{T} \qquad (2).$$

Ebenso ergiebt sich

$$1 = a \sin \frac{2\pi t_2}{T} \qquad (3),$$

wenn man t_2 die auf dem Papierstreifen zu messende Zeit der Markirung des Punktes C nennt, da C den Durchgang des nächst folgenden dunkeln Streifens bezeichnet. Ebenso ist noch auf dem Papierstreifen der Abstand AE als Maafs für die Zeit $\frac{T}{4}$ gegeben. Es ist klar, dafs sich dann verhalten müssen:

$$t_1 : t_2 : \frac{T}{4} = AB : AC : AE \qquad (4).$$

Ebenso mufs sich verhalten

$$t_1 : t_2 : \frac{T}{4} = AB' : AC' : AE' \qquad (5).$$

Um nun aus einer gröfseren Anzahl von registrirten Schwingungen die Unregelmäfsigkeiten thunlichst zu eliminiren, so wurden von allen brauchbaren Schwingungen auf dem Papierstreifen unmittelbar die drei Distanzen $BB' = b$, $CC' = c$ und $EE' = e$ gemessen und für die ganze Beobachtungsreihe die Summen sämmtlicher b, c nnd e gebildet, welche Summen wir mit Σb, Σc und Σe bezeichnen wollen. Anstatt der Gleichungen (4) und (5) können wir dann schreiben:

$$t_1 : t_2 : \frac{T}{4} = \Sigma b ; \Sigma c : \Sigma e$$

oder

$$t_1 = \frac{\Sigma b}{\Sigma e} \cdot \frac{T}{4} \text{ und } t_2 = \frac{\Sigma c}{\Sigma e} \cdot \frac{T}{4}.$$

Durch dieses Verfahren sind die Ungleichförmigkeiten jedenfalls am zweckmäſsigsten eliminirt, weil in diesem Verfahren den stroboskopischen Schwingungen mit längerer Dauer (welche ohne Zweifel genauer registrirt wurden) ein gröſseres Gewicht beigelegt ist.

Substituirt man die Werthe für t_1 und t_2 in die Formeln (2) und (3), so müssen beide für a denselben Werth ergeben, wenn die Streifenbewegung in der That einer einfachen Pendelschwingung entspricht, oder wenn man

$$\beta = \frac{\Sigma b}{\Sigma e} \cdot \frac{\pi}{2} \text{ und } \gamma = \frac{\Sigma c}{\Sigma e} \cdot \frac{\pi}{2}$$

nennt, so muſs die Gleichung

$$\sin \gamma = 2 \sin \beta$$

erfüllt seyn.

Zwei vorläufige Beobachtungsreihen ergaben nun zunächst für b, c und e folgende Werthe in Mllm.

I.			II.		
b	c	e	b	c	e
9	21	34	14	29	46,5
10	22	35	20	48	71
12	30	49	24,5	52	79
15	37	55	23	50,5	75
11	26	39	21	46	67
25	53	77	17	40	64
11,5	26	39	19	46	72
10	24	40	12,5	29	43
12	26	40	16	32,5	46
15	30,5	45,5	10	23	37
$\Sigma b =$ 130,5	$\Sigma c =$ 295,5	$\Sigma e =$ 453,5	$\Sigma b =$ 177	$\Sigma c =$ 396	$\Sigma e =$ 600,5

Das Verhältniſs der drei Summen stimmt sehr gut überein. Berechnet man die Winkel β und γ in beiden Fällen, so ergiebt sich:

Aus der Beobachtungsreihe I.

$\beta = 25^0\ 54'$ $\qquad$ $\gamma = 58^0\ 39'$

$\sin \beta = 0,436802$ $\qquad$ $\sin \gamma = 0,854005$

Aus den Beobachtuugen II.

$\beta = 26^0\ 31'$ $\gamma = 59^0\ 21'$

$\sin\beta = 0{,}446458$ $\sin\gamma = 0{,}860297$

Die Gleichung $\sin\gamma = 2\sin\beta$, welche die Bedingung ausdrückt, dafs die Bewegung eine einfache Sinusbewegung sey, ist also *sehr nahe* erfüllt. Berechnet man aus Formel (2) die Amplitude und nennt sie a', nennt man ferner a'' die aus Formel (3) berechnete Amplitude der Streifenschwingung, so erhält man aus den Beobachtungen der Reihe I

$$a' = 1{,}1447 \qquad a'' = 1{,}1710$$

aus der Reihe II

$$a' = 1{,}1200 \qquad a'' = 1{,}1624.$$

Diefs sind die einseitigen Excursionen der Interferenzerscheinung, daher die Gesammtverschiebung das doppelte dieser Werthe. Die Gesammtverschiebung war vorher auf 2,4 bis 2,5 geschätzt worden, was mit dem Ergebnifs der letzteren Werthe genügend übereinstimmt.

Hatten diese Vorversuche bereits ein zu Gunsten der Methode sprechendes Resultat geliefert, so mufste es uns wichtig erscheinen, einige mit gröfserer Sorgfalt ausgeführte Messungen nach derselben Art anzustellen. Es wurden daher noch drei Beobachtungsreihen mit ein wenig geringerer, aber constanterer Windstärke angestellt. Die bestgelungenen Aufzeichnungen wurden während der Beobachtung durch ein telegraphisches Zeichen kenntlich gemacht. Die daran vorgenommenen Messungen ergaben folgendes Resultat:

III.			IV.			V.		
b	*c*	*e*	*b*	*c*	*e*	*b*	*c*	*e*
8,5	17,5	24,5	9	20,5	31	11,5	25	37
7	15,5	23	10,5	22	33	10	23	35
7,5	18	26,5	9,5	21	31	11,5	24	36,5
7	16	24	8,5	20	29	11	23	33,5
8	17,5	26,5	9	20,5	31	11	25	36
13	30	44	12	25	37	13	29	42
13	28,5	44	10,5	23	33,5	12,5	30	44,5
9	20	31,5	11	24	34	14	32	46
9	19	30	12	27,5	40	13	29	42
11	24	35	14	34	50			
14	30	43						
10	22	32						
8	18	27						
$\Sigma b =$ 125	$\Sigma b =$ 276	$\Sigma e =$ 411	$\Sigma b =$ 106	$\Sigma c =$ 237,5	$\Sigma e =$ 349,5	$\Sigma b =$ 107,5	$\Sigma c =$ 240	$\Sigma c =$ 352,5

Werden hieraus wie oben die Werthe für β, γ, a' und a'' berechnet, so ergiebt sich:

	III	IV	V
β	27° 22′	27° 18′	27° 27′
γ	60 26′	61° 10′	61° 17′
$\sin\beta$	0,459683	0,458650	0,460974
$\sin\gamma$	0,869782	0,876026	0,877006
a'	1,0877	1,0901	1,0846
a''	1,1497	1,1415	1,1402

Die Bedingung $\sin\gamma = 2\sin\beta$ oder $a' = a''$ ist also wiederum sehr nahe erfüllt, d. h. die Streifen haben jedenfalls sehr nahe eine einfache Sinusbewegung.

Um ein Urtheil über die Genauigkeit der Beobachtungsmethode zu gewinnen, entsteht zunächst die Frage, um wie viel die Lage der markirten Punkte geändert werden müfste, damit die Uebereinstimmung mit der einfachen Pendelbewegung eine vollkommene würde. Diefs findet sich leicht, wenn man den Werth von γ als richtig annimmt und β aus der obigen Bedingungsgleichung berechnet; mit anderen Worten, wir setzen auf dem Papierstreifen Fig. 6, Taf. IV die Punkte *A*, *C* und C^1 als im Mittel richtig markirt vor-

aus und suchen, um wieviel die mittlere Lage von B und B^1 geändert werden müfste, damit die Bewegung dem einfachen Sinusgesetz entspricht. Legen wir dabei die Beobachtungsreihe V zu Grunde, welche mit ihrer Abweichung zwischen III und IV in der Mitte liegt, so findet sich dafs zu $\gamma = 61^\circ\, 17'$ der Werth $\beta = 26^\circ\, 1'$ gehört. Die Beobachtung ergab $27^\circ\, 27'$, also eine Abweichung von nur $1^\circ\, 26'$. Da nun eine ganze stroboskopische Schwingung, welcher ein Winkel von 360° entspricht, im Mittel 3,8 Sec. dauerte, so ist der mittlere Fehler in der Zeitbestimmung der Punkte B und $B^1 = 0{,}0151$ Secunden, oder aber, man müfste diese Punkte auf dem Papierstreifen nur um je $0{,}3^{mm}$ nach A hin verschieben, damit sie im Mittel der Voraussetzung einer einfachen Schwingung genügen.

Zunächst könnte man diese kleine Abweichung unvermeidlichen Fehlern (etwa der nicht absolut zu vermeidenden Spiegelerschütterung) zuschreiben. Dann ist aber dennoch die Genauigkeit unserer Methode eine sehr erfreuliche, denn bedenkt man, dafs die Schwingungen, deren Dauer in Wirklichkeit $\frac{1}{181}$ Sec. betrug, stroboskopisch auf 3,8 Sec., also im Verhältnifs 1 : 688 verlangsamt erschienen, so beträgt die obige mittlere Abweichung von 0,015 Sec. auf absolutes Zeitmaafs reducirt *nur* 0,000022 *Secunden*. Bis auf diese kleine Gröfse ist also die Zeitbestimmung nach unserer Methode *mindestens* genau.

Es kann bei Betrachtung der Beobachtungsresultate auffallen, dafs sich jedesmal $\sin\gamma$ kleiner als $2 \sin\beta$ herausstellte. Diese Thatsache würde sich aus einem schwachen Mitklingen der Obertöne der Pfeife ganz gut erklären lassen. Mit Berücksichtigung der Obertöne müfste nämlich die Excursion der Streifen statt durch Formel (1) in folgender Weise dargestellt werden:

$$y = a_1 \sin \frac{2\pi t}{T} + a_3 \sin \frac{6\pi t}{T} + a_5 \sin \frac{10\pi t}{T} + \ldots \quad (6)$$

da bei gedeckten Pfeifen die geraden Partialtöne fehlen. Behalten wir nur die beiden ersten Glieder der Reihe bei,

so ergeben sich zur Berechnung der Coëfficienten a_1 und a_3 folgende Gleichungen:

$$\tfrac{1}{2} = a_1 \sin\beta + a_3 \sin 3\beta$$
$$1 = a_1 \sin\gamma + a_3 \sin 3\gamma .$$

Man erhält aus den fünf Beobachtungsreihen folgende Werthe:

	a_1	a_3	$2(a_1 - a_3)$
I	1,1720	−0,0122	2,3684
II	1,1631	−0,0196	2,3654
III	1,1490	−0,0284	2,3548
IV	1,1399	−0,0231	2,3258
V	1,1383	−0,0250	2,3266

Da die Tonstärke dem Quadrat der Amplitude der Streifenbewegung proportional gesetzt werden kann, so würde die Intensität des Grundtones jene des mitschwingenden Obertones um mehr als das 2000fache übertreffen, wobei also letzterer neben dem ersteren für das Ohr allerdings verschwinden würde. Für die Zulässigkeit der obigen Erklärungsweise spricht jedenfalls die sehr grofse Uebereinstimmung in den Werthen von a_3, namentlich bei den letzten Beobachtungsreihen. Das negative Zeichen, welches sich aus allen Beobachtungen für a_3 ergiebt, hat den Sinn, dafs sich Grundton und Oberton in der Weise übereinander legen, wie es in Fig. 7, Taf. IV veranschaulicht ist. In dieser Figur sind die punktirten Linien einfache Sinuscurven, also die getrennten Darstellungen des Grund- und Obertons. Der Oberton macht Berg und Thal der Welle spitzer [1]). Wenn man also ein sehr schwaches Mitklingen des ersten Obertones der gedeckten Pfeife als Ursache der übereinstimmenden Abweichung unserer Messungen vom einfachen Sinusgesetzt gelten läfst, so darf als constatirt betrachtet werden, dafs bei sehr schwacher Anregung unserer Pfeife Grundton und erster Oberton sich derart zusammensetzen, dafs bei beiden die Maxima und Minima der Dichtigkeit zusammenfallen. Bei sehr starker Anregung ist,

1) In der Zeichnung ist übrigens der Oberton im Verhältnifs viel zu stark angenommen.

wie weiter unten ganz unzweifelhaft zu ersehen; das Verhältnifs gerade das umgekehrte.

Die in der dritten Columne zusammengestellten Werthe von $2(a_1 - a_3)$ geben die berechnete Totalverschiebung der Interferenzstreifen unter der Annahme des gleichzeitigen Vorhandenseins der beiden obigen Partialtöne. Diese Werthe stimmen noch besser, als die früher berechneten Werthe $2\alpha'$ und $2\alpha''$ mit der anfänglichen Schätzung der Totalverschiebung (2,4 bis 2,5 Streifenabstände). Es erscheint also die Annahme des Obertones trotz der Kleinheit der aus den Messungen gefolgerten Werthe immerhin als eine sehr wahrscheinliche.

Aus der Bewegung der Interferenzfigur läfst sich nun leicht der Dichtigkeitswechsel der Luft an der betreffenden Stelle der Pfeife berechnen. Nennen wir l die Länge des Weges, welchen das Licht zwischen unseren Glasplatten durchwandert, ferner λ die Wellenlänge des Lichtes in Luft von normaler Dichte, so entfallen auf jenen Weg bei normaler Luftdichte $\frac{l}{\lambda}$ Lichtwellen. Sobald die Luftdichte eine Veränderung erfährt, ändert sich ihr Brechungsquotient und die Wellenlänge des Lichtes, und zwar ist die neue Wellenlänge $\lambda' = \frac{n}{n'}\lambda$, wenn n der ursprüngliche, n' der neue Brechungsquotient der Luft ist. Die Anzahl der Wellenlängen, welche jetzt auf den Weg l entfallen, ist $\frac{l}{\lambda'}$. Die Differenz dieser Zahl und der früher auf den Weg l kommenden Wellenzahl ist aber offenbar die Zahl der Interferenzstreifen, um welche sich die Erscheinung bei der Dichtigkeitsänderung der Luft in der Pfeife verschoben hat. Dieselbe ist also

$$k = \frac{l}{\lambda'} - \frac{l}{\lambda} = \frac{l}{\lambda} \cdot \frac{n' - n}{n}.$$

Nun kann $n^2 - 1$ und bei Gasen jedenfalls auch $n - 1$ der Dichte proportional gesetzt werden. Bezeichnet daher ϱ die ursprüngliche, ϱ' die geänderte Luftdichte, so ist $\varrho' - \varrho$ die Verdichtung,

$$\frac{\varrho' - \varrho}{\varrho} = \frac{n' - n}{n - 1}$$

und

$$k = \frac{(n-1)\,l}{n\lambda} \cdot \frac{\varrho' - \varrho}{\varrho}.$$

Es entspricht also der Verschiebung der Interferenzlinien um *einen* Streifenabstand die Dichtigkeitsänderung

$$\varrho^1 - \varrho = \varrho \cdot \frac{n\lambda}{(n-1)\,l}.$$

Da die Dicke der Luftsäule zwischen den Glasplatten $58{,}5^{mm}$ war und dieselbe vom Lichte neun Mal durchlaufen wurde, so ist $l = 526{,}5^{mm}$ zu setzen. Da ferner $n = 1{,}000294$ und $\lambda = 0{,}000575^{mm}$, so ergiebt sich

$$\varrho^1 - \varrho = \varrho \,.\, 0{,}0037.$$

Wir ersehen also, daſs die Verdichtung in aliquoten Theilen der normalen Luftdichte erhalten wird, indem man die Anzahl der Streifen, welche das Fadenkreuz passirten, mit 0,0037 multiplicirt. Bei obigen Versuchen betrug die Totalverschiebung etwa 2,4 Streifenabstände. Daraus ergiebt sich der Unterschied zwischen der gröſsten und kleinsten Dichte der schwingenden Luft im Knoten unserer Pfeife = 0,00888 mal der normalen Luftdichte.

Um hieraus die Veränderung des Luftdruckes zu finden, muſs man berücksichtigen, daſs die Temperaturänderungen, welche den raschen Dichtigkeitswechsel begleiten, die Druckschwankungen vergröſsern. Man hat die obige Dichtigkeitsänderung mit 1,41 zu multipliciren, um die Druckveränderung zu finden. Die Differenz des gröſsten und kleinsten Luftdrucks im Knoten betrug also bei obigen Versuchen 0,0124 Atmosphären.

Aus dem Gesetz der Dichtigkeitsänderung im Knoten kann endlich das Schwingungsgesetz für jede beliebige Stelle der Pfeife gefunden werden. Da die Dichtigkeitsänderung in unserem Falle sehr nahe das einfache Sinusgesetz befolgte, so muſs auch die Luftbewegung in jedem Querschnitt sehr nahe eine einfache Pendelschwingung seyn. Daher

stellt sich die Excursion ξ eines Lufttheilchens im Abstande x vom Knoten zur Zeit t durch folgende Formel dar:

$$\xi = A \sin \frac{2\pi t}{T} . \sin \frac{2\pi x}{cT}$$

wobei die Zeit t vom Durchgange der Lufttheilchen durch die Ruhelage gezählt wird. In der Formel ist T die Schwingungsdauer $= \frac{1}{181}$ Secunde, c die Schallgeschwindigkeit (340 Meter für unser Beobachtungslocal). Ferner ist $\frac{cT}{4}$ die theoretische Pfeifenlänge $= 470^{mm}$. Sie ist so beträchtlich gröfser, als die wirkliche Länge wegen des grofsen Querschnittes der Pfeife. Der Coëfficient A ergiebt sich unmittelbar aus dem früher bestimmten Werthe für die Verdichtung. Es ist nämlich, wenn man die normale Luftdichte zur Einheit wählt, und wenn man Glieder höherer Ordnung vernachlässigt, die Dichte zur Zeit t ausgedrückt durch

$$1 - \frac{\partial \xi}{\partial x} = 1 - \frac{2\pi A}{cT} . \sin \frac{2\pi t}{T} . \cos \frac{2\pi x}{cT} .$$

Ihr gröfster Werth im Knoten ist daher $1 + \frac{2\pi A}{cT}$, ihr kleinster $1 - \frac{2\pi A}{cT}$, also der maximale Dichtigkeitsunterschied $= \frac{4\pi A}{cT}$. Diese Differenz wurde oben ermittelt; sie betrug $= 0{,}00888$. Daher ergiebt sich $A = 1{,}32^{mm}$. Mit dieser Bestimmung von A ist die Schwingungsamplitude der Lufttheilchen in jedem Querschnitt der Pfeife gegeben. So wird z. B. die Bewegung der Theilchen in der Nähe der Mundöffnung der Pfeife, wo $x = 360^{mm}$ zu setzen ist, ausgedrückt werden durch

$$\xi = A \sin \frac{2\pi t}{T} . \sin \frac{2\pi . 360}{1878}$$

$$= 1{,}241 \sin \frac{2\pi t}{T} \text{ Mllm.}$$

Die Totalverschiebung (doppelte Amplitude) eines Lufttheilchens im Innern der Pfeife nahe der Mundöffnung war also bei unserem Tone $= 2{,}482^{mm}$. In der Mundöffnung selbst beträgt der Weg eines Theilchens wegen des ver-

ringerten Querschnitts $= 8{,}116^{mm}$. Wenn wir die Resultate noch einmal zusammenstellen, so erhielten wir beim Anblasen der Pfeife mit etwa 40^{mm} Wasserdruck:

Dichtigkeitsänderung im Knoten in aliquoten Theilen der Normaldichte . . . . = 0,00888.

Unterschied des gröfsten und kleinsten Luftdruckes im Knoten . . . . = 0,0124 Atmosphären. Weg eines inneren Lufttheilchens nahe bei der Mundöffnung . . . . = 2,482 Mllm.

Weg eines Theichens in der Mundöffnung selbst . . . . = 8,116 Mllm.

Pfeifenklang bei starkem Anblasen. Aufser den obigen, mehr zur Controle unserer Beobachtungsmethode ausgeführten Messungen, welche ein günstig zu nennendes Resultat lieferten, machten wir noch eine Messung bei bedeutend stärkerem Anblasen der Pfeife, um den Einflufs starker Obertöne zu bestimmen. Der Luftstrom wurde soweit verstärkt, bis das Manometer unter dem Pfeifenhalse 24^{mm} Quecksilberdruck zeigte. Der Ton der Pfeife war hierbei sehr stark und voll, die Obertöne (wenigstens der erste) deutlich hörbar, der Grundton jedoch war vorherrschend. Die gesammte Verschiebung der Interferenzfigur betrug 4 bis 4,5 Streifenabstände, indem abwechselnd die Streifen m und n der Fig 5, Taf. IV ins Fadenkreuz rückten. Bei der allmäligen Steigerung des Luftdruckes im Blasebalg hatte es sich gezeigt, dafs die Tonintensität anfangs zwar rasch, später aber in weit geringerem Maafse wächst. Der Zusammenhang zwischen Tonstärke und Manometerdruck kann nach unserer Methode sehr genau ermittelt werden und bleiben hierüber noch weitere Mittheilungen vorbehalten. Die Tonhöhe änderte sich bei verstärktem Anblasen sehr merklich.

Indem nun obiger Luftstrom möglichst constant erhalten und Pfeife und Gabel wiederum abgestimmt wurden, zeigte sich jedoch eine auffallende Veränderung in der Bewegungsart der Interferenzlinien. Ein Blick genügte, um zu erkennen, dafs es sich hier nicht um eine einfache Pendelschwin-

gung handelte. Die Streifen verharrten während des weitaus gröfseren Theiles der Schwingungszeit unbeweglich in ihren extremen Lagen. Der Uebergang aus der höchsten Stellung in die tiefste (und umgekehrt) erfolgte nach jeder Halbschwingung fast sprungweise, was einen ganz eigenthümlichen Anblick gewährte und das genaue Registriren aller einzelnen Streifendurchgänge unmöglich machte, abgesehen davon, dafs bei dieser Tonstärke unser Gebläse nicht geeignet war, einen ganz constanten Luftstrom zu erzielen. Wäre eine Markirung der einzelnen Durchgänge der dunklen Streifen möglich gewesen, so wäre die registrirte Schwingung etwa ausgefallen, wie es Fig. 8 Taf. IV zeigt. Die langen Pausen bedeuten die höchste und tiefste Lage der Streifen, die fünf dichtgedrängten Punkte die kurze Zeit des Ueberspringens in die andere Lage. Wir mufsten uns unter diesen Umständen damit begnügen, je eine Schwingung durch vier Punkte wie *CA* und *BD* in Fig. 9 aufzuzeichnen, und zwar bedeutet *C* z. B. den Anfang, *A* das Ende der Aufwärtsbewegung, *A* bis *B* bedeutet die Zeit, während welcher die Streifen in der höchsten Lage zu ruhen schienen, *BD* bedeutet endlich die Zeit, während welcher die Streifen wieder in die tiefte Lage hinabsanken, um dortselbst wiederum eine längere Zeit zu ruhen, Die Bewegung während des Auf- und Abwärtsspringens schien, so weit sich beurtheilen liefs, eine gleichförmige zu seyn. Trägt man daher die Zeit als Abscisse, die Excursionen der Streifen als Ordinaten auf, so giebt die Fig. 10 Taf. IV ein möglichst annäherndes Bild der Streifenbewegung. Die Zeitabstände der Punkte *C'A'B'D'* sind die auf dem Papierstreifen registrirten vier Punkte. Das Registriren selbst dieser vier Punkte war sehr schwierig, weil der plötzliche Uebergang von Ruhe in rasche Bewegung den Beobachter stets überrascht und unsicher macht. Daher gelang es nicht, unmittelbar nach einander mehrere Schwingungen zu verfolgen, vielmehr konnte nur mit Unterbrechungen registrirt werden. Gemessen wurden (siehe Fig. 9 Taf. IV), die Abstände *CA*, *AB* und *BD*. Als Beispiel geben wir einige Schwingungen.

CA	*AB*	*BD*
2,7 Mllm.	6,5 Mllm.	2,7 Mllm.
4,0 »	11,5 »	5,2 »
3,5 »	10,5 »	3,7 »
5,0 »	13,0 »	5,2 »
5,5 »	15,7 »	7,0 »

Die Uebereinstimmung mufs unter obigen Rücksichten eine befriedigende genannt werden. Es ergiebt sich, dafs die Zeit, während welcher die Streifen stillstanden, 2,52 mal so grofs war, als die Zeit der Auf- oder Abwärtsbewegung. Nimmt man, um die Intensität der Partialschwingungen zu berechnen, an, dafs die Stücke $C'B'$ und $A'B'$ der Schwingungscurve Fig. 10 geradlinig seyen, was jedenfalls der Wahrheit am nächsten kommt, so stellen sich die Elongationen wiederum durch die Reihe dar:

$$y = a_1 \sin \frac{2\pi t}{T} + a_3 \sin \frac{6\pi t}{T} + a_5 \sin \frac{10\pi t}{T} + \ldots$$

Für die Coëfficienten dieser Reihe finden sich folgende Werthe:

$$a_1 = 2{,}6512$$
$$a_3 = 0{,}6698$$
$$a_5 = 0{,}2011$$
$$a_7 = 0{,}0077$$
$$a_9 = -0{,}0566.$$

etc. etc.

Diefs sind die Amplituden der Partialschwingungen, welche unsere Bewegung der Interferenzstreifen zusammensetzen. Bei der Rechnung ist die Totalverschiebung der Streifen ($2AA'$ Fig. 10 Taf. IV) $= 4{,}3$ zu Grunde gelegt, wie es die Beobachtung im Mittel ergab. Die Amplitude des ersten Obertones ist also 3,958 mal, seine Intensität 15,665 mal kleiner, als die des Grundtones.

Will man von der Reihe für y nur die beiden ersten Glieder unter Vernachlässigung der übrigen berücksichtigen, so ergiebt sich eine Bewegung, wie sie durch Fig. 11 dargestellt ist, welche jedoch offenbar der Wahrheit weniger nahe käme. Für diese Annahme berechnen sich a_1 und a_3

sehr einfach, da die Curve Fig. 11 Taf. IV die Punkte A', E' und B' mit der Curve Fig. 10 gemein haben mufs. Aus dieser Bedingung findet sich

$$a_1 = 3{,}0347$$
$$a_3 = 0{,}8847,$$

also das Verhältnifs der Amplituden von Grundton und erstem Oberton = 3,43, das Verhältnifs der Intensitäten = 11,77, welche Werthe von den unter der vorigen Voraussetzung gefundenen nicht allzusehr abweichen.

Es ist hervorzuheben, dafs der Coëfficient a_3 jetzt positiv erscheint, d. h. Grundton und erster Oberton setzen sich bei starker Anregung unserer Pfeife unzweifelhaft so zusammen, *dafs das Verdichtungsmaximum des ersteren mit dem Minimum des zweiten zusammenfällt*, also umgekehrt, wie es bei sehr schwachem Anblasen vorausgesetzt werden konnte.

Da der Verlauf der Luftverdichtung durch dieselbe Curve Fig. 10 dargestellt wird, so sieht man, dafs die Dichtigkeitsänderung in der Pfeife jetzt nicht mehr stetig geschieht, sondern dafs dieselbe aus fast plötzlichen Verdichtungs- und Verdünnungsstöfsen besteht, welche die Pfeife mit der Schallgeschwindigkeit durchlaufen. Es steht diefs in guter Uebereinstimmung mit Riemann's Untersuchungen über Luftschwingungen mit endlicher Amplitude, welche zu dem Resultate führen, dafs sich bei intensiven Luftschwingungen immer derartige Verdichtungsstöfse bilden müssen.

Was nun den Unterschied zwischen der gröfsten und kleinsten Dichte im Knoten der Pfeife betrifft, so berechnet sich derselbe in analoger Weise, wie im ersten Falle. Er betrug 0,01887 der normalen Luftdichte, wobei auf einen kleinen Einflufs der Spiegelerschütterung Rücksicht genommen ist, welche hier schon anfing, sehr merklich zu werden. Der Unterschied zwischen dem gröfsten und kleinsten Luftdruck war 0,02242 Atmosphären, die Totalverschiebung eines Lufttheilchens im Schwingungsbauch fand sich = 5,275 Mllm., in der Mundöffnung = 17,24 Mllm.

Wurde die Pfeife mit 30 Mllm. Quecksilberdruck angeblasen, so fand sich aus der Streifenverschiebung ein Unterschied des Maximal- und Minimaldruckes im Knoten von 0,03366 (etwa $\frac{1}{30}$) Atmosphären. Bei noch stärkerem Anblasen schlug der Ton gänzlich in den ersten Oberton um. Es sey bemerkt, dafs die letztere, stärkste Druckschwankung beim Tönen unserer Pfeife noch bei weitem nicht den von Kundt an seiner Pfeife gefundenen Werth von $\frac{1}{16}$ Atmosphären erreicht. Die Kundt'sche Pfeife wurde also wohl ganz erstaunlich stark angeblasen.

§. 3.

Bemerkung über die Intensität der Luftbewegung an der Gränze der Hörbarkeit des Schalles.

Da sich durch die vorhergehenden Versuche Boltzmann's Vorschlag als sehr geeignet zur Vervollkommnung vibroskopischer Untersuchungen über Luftschwingungen erwiesen hatte, so schien es uns nicht uninteressant, wenigstens eine beiläufige Ermittelung der Amplitude der Luftbewegung im freien Raume an der Gränze der Hörbarkeit eines schwachen Tones zu versuchen. Die Dichtigkeitsänderungen im freien Raume sind so klein, dafs unser Apparat noch einer bedeutenden Verfeinerung bedurft hätte, um dieselben direct zu messen. Allein man kann sich bei dieser Frage auf die theoretischen Untersuchungen von Helmholtz stützen (Crelle's Journal für Mathematik), nach welchen die Intensität der Bewegung für einen entfernten Punkt des freien Raumes berechnet werden kann, wenn die Bewegung in einer tönenden Röhre gegeben ist. Man kann also auch aus der Entfernung, in welcher ein Pfeifenton von bekannter Stärke für's Ohr verlischt, die daselbst vorhandene Schwingungsweite finden.

Obwohl die Voraussetzungen, welche Helmholtz bei Ableitung seiner Formeln macht, von den Bedingungen unseres Versuches etwas abweichen, so dürfte doch die Menge des von der tönenden Röhre abgegebenen Schalles in bei-

den Fällen wenigstens der Gröfsenordnung nach nicht verschieden seyn, und auf eine gröfsere Genauigkeit, als die Bestimmung der Gröfsenordnung der Schallintensität an der Grenze der Hörbarkeit machen unsere Versuche vorläufig keinen Anspruch.

Wir begaben uns mit unserer oben beschriebenen Pfeife sammt Manometer auf einen freien Platz in der Nähe der Stadt und bliesen die Pfeife möglichst genau mit derselben Stärke an, wie es bei den fünf ersten Versuchsreihen der vorigen Abhandlung der Fall war (Windstärke = 40 Mllm. Wasserdruck, Amplitude nahe der Mundöffnung 2,48 Mllm.). Alsdann bestimmten wir die Entfernung, in welcher der Ton für ein gutes Ohr unhörbar wurde. Als Mittel aller Versuche, welche zur Hälfte in der Richtung des herrschenden Windes, zur Hälfte gegen dieselbe gemacht wurden, ergaben sich 115 Meter.

Helmholtz fand für das Geschwindigkeitspotential im freien Raume den Ausdruck

$$\psi = -\frac{AQ}{2\pi}\cdot\frac{\cos(k\varrho - 2\pi n t)}{\varrho}, \qquad (1)$$

für das in der Pfeife:

$$\psi = \frac{A}{k\cos k\alpha}\sin k(x-\alpha)\cos 2\pi n t -$$

$$\frac{AkQ}{2\pi}\cos kx \sin 2\pi n t \qquad (2),$$

wobei wir bezüglich der Bezeichnung auf die Abhandlung von Helmholtz verweisen. In der letzten Formel ist das zweite Glied klein gegen das erste; dasselbe mufs bei der Anwendung auf unsere Pfeife, bei welcher die Rückwand fest war, weggelassen werden, wie sich aus der Bedeutung dieses Gliedes ergiebt. Erlaubt man sich diese Vereinfachung, so findet man für die Differenz der gröfsten und kleinsten Luftdichte im Knoten in aliquoten Theilen der normalen Luftdichte den Werth:

$$\Delta = \frac{Ak}{\pi n \cos k\alpha}.$$

Aus der ersten Formel aber ergiebt sich, wenn man die Constante A aus der eben gefundenen Gleichung bestimmt, für den Weg, welchen ein in der Distanz ϱ von der Pfeifenmündung befindliches Lufttheilchen im freien Raume während einer Halbschwingung vollführt, der Werth

$$y = \frac{\varDelta \cdot Q \cdot \cos k\alpha}{2\pi\varrho}.$$

Hierbei ist Q der Querschnitt der Pfeife (nicht der Pfeifenmündung), α die Differenz zwischen der wahren und der sogenannten theoretischen Pfeifenlänge, $\frac{\pi}{2k}$ aber die theoretische Pfeifenlänge selbst ($\frac{1}{4}$ Wellenlänge des Pfeifentones).

Bei unserem Versuche nun war

$$\varDelta = 0{,}009$$
$$Q = 3068 \text{ Quadrat-Mllm.}$$
$$\alpha = 109{,}5 \text{ Mllm.}$$
$$\frac{\pi}{2k} = 469{,}5 \text{ Mllm.}$$

daher $k\alpha = 20^0\,59'$ im Winkelmafs. Hieraus ergiebt sich der Weg eines Lufttheilchens in der Entfernung $\varrho = 115000$ Mllm. von der Pfeifenmündung, in welcher der Ton unhörbar wurde, also die Schwingungsweite an der Gränze der Hörbarkeit gleich

$$0{,}00004 \text{ Mllm.},$$

das ist etwa $\frac{1}{10}$ von der Wellenlänge des grünen Lichtes.

Diese Kleinheit der Amplitude zeigt, wie erstaunlich empfindlich das Gehörorgan für musikalische Töne ist. Wir müssen ausdrücklich hervorheben, dafs die Versuche um die Mittagszeit angestellt wurden, zu welcher Zeit das Tagesgeräusch aus der nahen Stadt nicht ausgeschlossen war. Ein feines, völlig ausgeruhtes Ohr würde gewifs in der Nacht noch viel kleinere Amplituden wahrnehmen.

Folgende Resultate sind nun leicht durch Rechnung zu finden. Die totale Dichtigkeitsänderung während der Schwingung beträgt an der Gränze der Hörbarkeit nach obigen

Versuchen $\frac{13}{100 \text{ Millionen}}$ der normalen Luftdichte. Berechnet man ferner die mechanische Arbeit, welche an der Gränze der Hörbarkeit durch den Quadratmillimeter exponirter Fläche pro Secunde geht, so ergiebt sich für dieselbe

$$\frac{1}{100 \text{ Billionen}} \text{ Kilogrammmeter.}$$

An das Ohr werden also in der Secunde etwa $\frac{1}{3 \text{ Billionen}}$ Klgrmeter abgegeben, wenn man den Querschnitt des Gehörganges auf 33 Quadrat-Mllm. schätzt.

Man wird bei der erstaunlichen Kleinheit dieser mechanischen Arbeit unwillkürlich aufgefordert, die Empfindlichkeit des Ohres für Schall mit der des Auges für Licht zu vergleichen. Folgende Zahlenangabe mag der Abschätzung halber hier erwähnt werden. Nach Thomsen (Pogg. Ann. Bd. 125, S. 389) sendet eine Kerze, welche per Stunde 8,2 Grm. Walrath verzehrt, in der Secunde $\frac{1}{35}$ Kilogrmtr. in Form von Strahlung aus. Davon kommen also auf 1 Quadrat-Mllm. in 115 Meter Distanz $\frac{1}{5740000 \text{ Millionen}}$ Klgrmeter, also etwa 17 mal mehr, als unsere Pfeife in jener Entfernung in Form von Schall an lebendiger Kraft durch der Quadrat-Mllm. hindurchstrahlt.

Es ist also unsere Pfeife eine weit schwächere Quelle von lebendiger Kraft als jene Kerze, und man ersieht aus diesen allerdings nur approximativen Zahlen, *dafs das menschliche Ohr in der Perception der ihm zugedachten Schwingungsarbeit mit dem Auge an Empfindlichkeit rivalisiren kann.*

II. *Ueber die Temperatur und physische Beschaffenheit der Sonne; von F. Zöllner.*

(Aus d. Berichten d. K. Sächs. Gesell. d. Wiss. vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

1.

Unter den charakteristischen Formen der Protuberanzen [1]), welche gegenwärtig das Spectroskop mit erweitertem Spalt jederzeit zu beobachten gestattet, befindet sich eine nicht unbeträchtliche Anzahl solcher, deren Anblick jedem unbefangenen Beobachter unmittelbar die Ueberzeugung verschafft, daſs wir es hier mit gewaltigen Eruptionen von glühenden Wasserstoffmassen zu thun haben.

Ohne das Gebiet bekannter Analogien und damit die Bedingung für die Erklärbarkeit kosmischer Phänomene zu verlassen, ist es nicht wohl möglich, eine andere Ursache dieser Eruptionen als die *Druckdifferenz* des ausströmenden Gases im Innern und an der Oberfläche der Sonne anzunehmen. Die Möglichkeit einer solchen Druckdifferenz setzt aber nothwendig das Vorhandenseyn einer Trennungsschicht zwischen den inneren und äuſseren Wasserstoffmassen vor-

1) Die Formen der Protuberanzen lassen sich in zwei charakteristische Gruppen theilen, in die *dampf-* oder *wolkenförmigen* und in die *eruptiven* Gebilde. Das Vorherrschen des einen oder anderen Typus scheint theils an lokale Verhältnisse auf der Sonnenoberfläche, theils an die Zeit gebunden zu seyn, so daſs zu gewissen Zeiten der eine, zu anderen Zeiten der andere Typus der vorherrschende seyn kann. Daſs die wolkenförmigen Gebilde so lebhaft an die Formen irdischer Wolken und Dämpfe erinnern, erklärt sich leicht, wenn man berücksichtigt, daſs die Formen unserer Wolken nicht durch die in ihnen suspensirten Wasserbläschen, sondern wesentlich nur durch die Art und Weise der Ausbreitung verschieden erwärmter und bewegter Luftmassen bedingt seyn können. *Die Wasserdampfbläschen bilden bei irdischen Wolken nur das Material, durch welches uns die erwähnte Verschiedenheit der Luftmassen sichtbar gemacht wird. Bei den Wolken der Protuberanzen wird diese Sichtbarkeit durch die Gluth der leuchtenden Wasserstoffmassen vermittelt.*

aus, von denen die letzteren bekanntlich einen wesentlichen Theil der Sonnenatmosphäre bilden.

Die Annahme einer solchen Trennungsschicht ist beim ersten Anblick der erwähnten Protuberanzphänomene eine so zwingende, dafs sie sich selbst solchen Beobachtern als unabweisbar aufdrängt, welche es, wie Respighi, nicht für unwahrscheinlich halten, dafs elektrische Kräfte die Ursache so bedeutender Eruptionserscheinungen seyn könnten.

Bleiben wir aber bei der einfacheren und deshalb natürlicheren Annahme der Druckdifferenz stehen, so haben wir es mit einer Erscheinung zu thun, die uns durch Anwendung der mechanischen Theorie der Wärme und Gase auf dieselbe sehr wichtige Aufschlüsse über die Temperatur und physische Beschaffenheit der Sonne zu liefern im Stande ist.

Die Fruchtbarkeit dieser Betrachtungsweise darzulegen, ist der wesentliche Zweck vorliegender Abhandlung.

Bei vollkommenen Gasen folgert die mechanische Theorie aus ihren Prämissen:

erstens, das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac,

zweitens, die Constanz des Verhältnisses der specifischen Wärmen bei constantem Volumen und constantem Druck.

Diese Constante, durch die bekannten Methoden für ein bestimmtes Gas ermittelt, mufs demgemäfs vom Standpunkte der mechanischen Theorie der Gase in ähnlicher Weise wie das Atomgewicht eines Körpers als unveränderlich betrachtet werden, und darf durchaus nicht in die Kategorie anderer empirischer Constanten, wie z. B. das Leitungsvermögen der Körper für Wärme, oder die Ausdehnungscoëfficienten fester und flüssiger Körper u. dgl. m. gestellt werden. Diese Constanten haben nur Gültigkeit innerhalb derjenigen Gränzen, für welche sie durch Beobachtungen ermittelt sind, und verlieren, weit über jene Gränzen hinaus angewandt, ihre Bedeutung.

Unter dieser Voraussetzung betrachte ich die eruptiven Protuberanzgebilde als ein Phänomen der Ausströmung

eines Gases aus einem Raume in einen andern, wobei der Druck während der Ausströmung in beiden Räumen als constant und weder eine Mittheilung noch Entziehung von Wärme angenommen wird.

Es bezeichne:

A das Wärmeaequivalent der Arbeitseinheit,

v die Geschwindigkeit der Ausströmung des Gases in der Ebene der Oeffnung,

g die Intensität der Schwere auf der Sonne,

$\varkappa$ das Verhältnifs der specifischen Wärmen des Gases bei constantem Druck und constantem Volumen,

c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bezogen auf ein gleiches Gewicht Wasser,

t_i die absolute Temperatur des Gases im innern Raume, aus welchem die Ausströmung erfolgt,

t_a die absolute Temperatur des ausströmenden Gases in der Ebene der Ausströmungsöffnung,

p_i den Druck des Gases im innern Raume,

p_a den Druck in der Ebene der Ausströmungsöffnung.

Nach der mechanischen Wärmetheorie finden dann unter den gemachten Annahmen zwischen diesen neun Gröfsen die folgenden beiden Relationen[1]) statt:

$$A\frac{v^2}{2g} = \varkappa c(t_i - t_a) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\frac{t_i}{t_a} = \left(\frac{p_i}{p_a}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Es bezeichne ferner:

a_1 den mittleren Barometerstand in Metern Quecksilber,

ϱ die Dichtigkeit des betrachteten Gases bei der Temperatur des schmelzenden Eises und unter dem Drucke der Quecksilbersäule a_1 an der Erdoberfläche,

σ die Dichtigkeit des im innern Raume unter dem Drucke p_i und der absoluten Temperatur t_i befindlichen Gases,

α den Ausdehnungscoëfficienten des Gases für 1° C.

1) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. 2. Aufl. 1866. S. 165 ff.

In Folge des Mariotte- und Gay-Lussac'schen Gesetzes hat man alsdann noch folgende Relation:

$$\sigma = \frac{\varrho}{a_1 \alpha} \cdot \frac{p_i}{t_i} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3).$$

Der Druck p_a in der Ebene der Ausströmungsöffnung mag bei den zu Grunde gelegten Annahmen als übereinstimmend mit demjenigen Drucke betrachtet werden, welchen die Atmosphäre der Sonne im Niveau der oben erwähnten Trennungsschicht, d. h. an ihrer Basis ausübt.

Bezeichnet hierbei:

p_a den Druck an der Basis der Atmosphäre,

h eine gewisse Höhe über der Basis,

p_h den Druck in dieser Höhe,

t die überall wegen mangelnder Kenntnifs des Temperaturgesetzes als constant vorausgesetzte *absolute* Temperatur in der Atmosphäre,

g die Schwerkraft der Sonne an der Basis der Atmosphäre,

r den Radius der Trennungsschicht,

ϱ_1 das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der Temperatur des schmelzenden Eises,

g_1 die Intensität der Schwere an der Erdoberfläche,

a_1 den mittleren Barometerstand,

ϱ die Dichtigkeit des die Atmosphäre bildenden Gases bei der Temperatur des schmelzenden Eises und unter dem Einflusse der Gröfsen g_1 und a_1,

so hat man nach einer bekannten Ableitung die folgende Beziehung:

$$\text{log. nat.} \left(\frac{p_a}{p_h}\right) = \frac{\varrho g r h}{\varrho_1 g_1 a_1 \alpha t (r+h)} \quad \ldots \quad (4)$$

Um diese Gleichung mit den drei vorhandenen in Verbindung zu setzen, mufs eine doppelte Annahme gemacht werden:

erstens, dafs der wesentliche Bestandtheil der Sonnenatmosphäre, welcher den Druck p_a hervorbringt, aus demselben Gase bestehe, welches dem Innern der Sonne bei den eruptiven Protuberanzgebilden entströmt,

zweitens, dafs die absolute Temperatur t der Atmosphäre wesentlich als übereinstimmend mit der absoluten Temperatur t_a im Niveau der Oeffnung bei der Ausströmung betrachtet werden kann.

Die Zulässigkeit der ersten Annahme betrachte ich mit Rücksicht auf den Zweck der vorliegenden Abhandlung als hinreichend durch die Beobachtungen gerechtfertigt, indem *durch die Entdeckung der sogenannten Chromosphäre der Beweis geliefert ist, dafs in der That die ganze Oberfläche der Sonne von einer sehr beträchtlichen Wasserstoffatmosphäre eingehüllt ist.*

Die Berechtigung der zweiten Annahme folgere ich *aus der im Allgemeinen nicht wesentlich von der Chromosphäre verschiedenen Helligkeit der Basis aller eruptiven Protuberanzgebilde.* Berücksichtigt man hierbei, dafs die constante Mitteltemperatur t in Formel (4), welche bei der Unkenntnifs des Gesetzes der Temperaturabnahme für die mit der Höhe h sinkenden Temperaturen substituirt wird, offenbar einer der Basis nahe gelegenen Schicht entsprechen mufs [1]), so wird hierdurch gleichzeitig diese Temperatur derjenigen genähert, welche der äufseren Oberfläche der Trennungsschicht angehört.

Zufolge der ersten Annahme wird die Gröfse ϱ in Formel (4) identisch mit der analogen in (3) und zufolge der zweiten Annahme wird

$$t = t_a.$$

1) Mit Rücksicht auf die nach der Basis zunehmende Dichtigkeit der Luftschichten mufs unabhängig vom besonderen Gesetz der Temperaturabnahme die in Formel (4) eingeführte Temperatur stets mit der Temperatur einer Schicht übereinstimmen, welche *tiefer* liegt als $\frac{h}{2}$. Dieser Unterschied, welcher, wie eine einfache Rechnung zeigt, im Allgemeinen ein sehr beträchtlicher ist, scheint mir bei den barometrischen Höhenbestimmungen, wo bekanntlich stets die Mitteltemperatur der beiden Stationen benutzt wird, gänzlich vernachlässigt zu werden und dieser Umstand in einfacher Weise gewisse in neuerer Zeit urgirte Periodicitätserscheinungen zu erklären.

2.

Nachdem im Vorhergehenden die theoretischen Grundlagen und wesentlichsten Voraussetzungen entwickelt sind, unter denen die in Rede stehenden Phänomene an der Oberfläche der Sonne behandelt werden sollen, mag nun zunächst eine mehr dem vorliegenden Zweck entsprechende Umformung und Vereinfachung der obigen Gleichungen folgen.

Bezeichnet H die Höhe, bis zu welcher ein Körper mit der Anfangsgeschwindigkeit v an der Oberfläche der Sonne senkrecht emporgeschleudert wird, so ist, mit Berücksichtigung der Abnahme der Schwere:

$$v^2 = 2gH\frac{r}{r+H}$$

oder

$$\frac{v^2}{2g} = \frac{rH}{r+H}.$$

Dieser Werth für $\frac{v^2}{2g}$ in Gleichung (1) substituirt giebt:

$$t_i = \frac{rHA}{\varkappa c(r+H)} + t_a$$

oder wenn man

$\frac{rHA}{\varkappa c(r+A)} = a$ und unserer Annahme gemäfs $t_a = t$ setzt,

so erhält man für Gleichung (1) die folgende:

$$t_i = a + t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\mathrm{I})$$

Man setze ferner:

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = \frac{1}{q}$$

$$\frac{\varrho}{a_1 \alpha} = b$$

$$\frac{g}{g_1 \varrho_1} = m$$

so verwandeln sich die Gleichungen (2), (3), (4) in die folgenden:

$$\frac{t_i}{t} = \left(\frac{p_i}{p_a}\right)^{\frac{1}{q}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\mathrm{II})$$

$$\sigma = b\frac{p_i}{t_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\mathrm{III})$$

$$p_a = p_h e^{bm\frac{rh}{(r+h)t}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\mathrm{IV})$$

Durch Elimination ergiebt sich aus diesen 4 Gleichungen noch die folgende:

$$\sigma = \frac{bp_h}{a+t}\left(\frac{a+t}{t}\right)^q e^{bm\frac{rh}{(r+h)t}} \quad . \quad . \quad (\mathrm{V})$$

Diese Gleichung drückt demnach die Dichtigkeit σ der comprimirten Gasmasse nur als Function der drei Gröfsen p_h, h und t aus; wenn also unter den gemachten Annahmen drei der vier betrachteten Gröfsen durch Beobachtungen bestimmt oder an gewisse Gränzen geknüpft werden können, so ist hierdurch die vierte bestimmt. Es lassen sich nun aber in der That theils durch spectroskopische, theils durch andere Beobachtungen für die Gröfsen σ, p_h und h bestimmte Gränzwerthe ermitteln, so dafs hierdurch auch eine Gränze für t, d. h. für die Temperatur der äufseren Wasserstoffatmosphäre in der Nähe der glühendflüssigen Trennungschicht gewonnen wird. Dieser Werth in Gleichung (I) substituirt, giebt dann bei bekanntem Werth von H sofort auch einen Werth für die innere Temperatur t_i, und ebenso leicht erhält man aus (III) und (IV) bestimmte Werthe für p_i und p_a.

3.

Indem ich nun zur Discussion numerischer Werthe übergehe, beginne ich mit Formel I.

Der niedrigste Werth, welchen man t beilegen kann, ist offenbar 0. Hierdurch erhält man für die innere Temperatur t_i den Minimalwerth

$$t_i = a = \frac{rHA}{\varkappa c(r+H)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Mit Rücksicht auf die schon in mäfsigem Abstande von der Sonnenoberfläche fast verschwindende Dichtigkeit der

Atmosphäre und den dadurch bedingten geringen Widerstand mag es der Einfachheit halber gestattet seyn, den Werth von *H* gleich der mittleren Höhe der Eruptionsprotuberanzen zu setzen. Eine genauere Discussion der Bedingungen, unter welchen man hierzu berechtigt ist, folgt weiter unten.

Es giebt nicht selten Protuberanzen von 3 Minuten Höhe; um jedoch möglichst den Gränzen einer mittleren Werthbestimmung nahe zu bleiben, will ich *H* nur zu 1,5 Minuten annehmen.

Das Wärmeäquivalent *A* setze ich unter Annahme des Meters und des Centesimalgrades als Einheiten gleich $\frac{1}{424}$. Das Product $\varkappa c$ wird nach den neueren Arbeiten Regnault's[1]) für Wasserstoff zu 3,409 angenommen. Nach Dulong[2]) ist der Werth von $\varkappa$ für Wasserstoff $= 1,411$.

Eine etwas eingehendere Discussion erfordert der numerische Werth von *r*. Es ist diefs nach dem Früheren der Radius der *Trennungsschicht*, aus welcher die Protuberanzen hervorbrechen. Hier entsteht nun die Frage, ob dieser Werth mit dem des Sonnenradius übereinstimme, d. h. ob jene Trennungschicht mit der zu unseren Messungen benutzten Gränze der leuchtenden Sonnenscheibe zusammenfalle oder nicht.

Die neueren Untersuchungen von Frankland und Lockyer, Sainte-Claire-Deville und Wüllner haben bewiesen, dafs das discontinuirliche Spectrum des Wasserstoffs und anderer Gase durch Steigerung des Druckes in ein hell leuchtendes continuirliches verwandelt werden kann, wobei die hellen Linien des discontinuirlichen Spectrums bei allmälig zunehmendem Drucke sehr charakteristische Veränderungen durchlaufen, die im Wesentlichen, wie z. B. bei der Linie H_β, in einer Verbreiterung und wachsenden Unbestimmtheit der Begrenzung bestehen.

Diese Veränderungen gestatten innerhalb gewisser Gränzen auf die Gröfse des Druckes an der fraglichen Stelle

1) Vgl. Pogg. Ann. Bd. LXXXIX.

2) *Annales de chim. et de phys. T. XLI.*

zu schliefsen und Frankland und Lockyer haben bereits solche Schlüsse gewagt. Sie kommen zu dem Resultat, »*that at the lower surface of the chromosphere itself the pressure is very far below the pressure of the earth's atmosphere*[1]).

Die Untersuchungen Wüllner's[2]) gestatten sogar, wie ich glaube, die Annahme, *dafs der Druck an der Basis der Chromosphäre oder am äufsersten Rande der leuchtenden Sonnenscheibe zwischen* 50^{mm} *und* 500^{mm} *eines Quecksilberbarometers an der Erdoberfläche liegen mufs*[3]).

Demgemäfs nöthigt die Anwesenheit der dunklen Linien im Sonnenspectrum auf contuirlichem Grunde nicht mehr zu der Annahme, dafs dieses continuirliche Spectrum durch das Glühen eines festen oder flüssigen Körpers erzeugt werde, sondern man kann mit demselben Rechte das continuirliche Spectrum als ein durch das Glühen eines stärker comprimirten Gases entstandenes betrachten.

Wüllner hat diefs sogar für die Natriumlinie experimentell bestätigt, indem er gelegentlich der angeführten Untersuchungen bemerkt:

»Bei 1230^{mm} Druck tritt das Maximum H_α noch weiter zurück, das ganze Spectrum ist wahrhaft blendend, es zeigt die Natriumlinien als schöne dunkle Linien[4]), so dafs also auch das Licht des Wasserstoffgases intensiv genug ist, um in einer Atmosphäre von Natriumdampf eine Fraunhofer'sche Linie zu erzeugen, ein Beweis, dafs dazu nicht das Licht eines glühenden festen Körpers erforderlich ist.«

Hieraus folgt, dafs der Halbmesser der sichtbaren Sonnenscheibe nicht mit demjenigen der supponirten Trennungsschicht als identisch betrachtet zu werden braucht, sondern das letztere wahrscheinlich als unterhalb derjenigen Schicht

1) *Proceedings of the Royal Society. Vol. XVII. No.* 109. *p.* 288 — 291.

2) Pogg. Ann. Bd. CXXXVII, S. 336 — 361.

3) Vergl. l. c. p. 340 und 345.

4) In Folge der hoch gesteigerten Temperatur der Röhre verdampft aus dem Glase Natrium. Bei 1000^{mm} Druck zeigen sich die Natriumlinien noch hell (l. c. p. 345).

liegend angesehen werden mufs, wo durch gesteigerten Druck das Spectrum der Wasserstoffatmosphäre continuirlich wird. Diese Betrachtungsweise wird wesentlich gestützt, wenn man die Erscheinungen der Sonnenflecken berücksichtigt.

Wie verschiedenartig auch gegenwärtig noch die theoretischen Ansichten über die Natur der Sonnenflecke seyn mögen, fast alle Beobachter stimmen im Wesentlichen darin überein, dafs die Kerne der Flecken tiefer als die Umgebung liegen müssen [1]). *Diese Tiefe wird theils directen* (de la Rue, Steward, Loewy), *theils indirecten Beobachtungen zufolge* (Faye) *zu ungefähr* 8″ *angenommen* [2]).

Betrachtet man daher die Kerne der Sonnenflecke, als schlackenartige, locale Abkühlungsproducte auf einer glühendflüssigen Oberfläche, und die Penumbren als Condensationswolken, welche in einer gewissen Höhe die Küsten jener Schlackeninseln umkränzen [3]), so empfiehlt sich als einfachste Annahme die, *dafs jene von dieser Theorie nothwendig geforderte flüssige Oberfläche identisch sey mit der Oberfläche der in Rede stehenden Trennungsschicht, aus welcher die Protuberanzen hervorbrechen.* Der Radius r dieser Oberfläche würde also, mit R den beobachteten Sonnenhalbmesser in Secunden bezeichnet, annähernd seyn

1) Spörer dagegen sagt: »Wir betrachten die Flecke als wolkenartige Gebilde entfernt oberhalb der hellen Fläche des Sonnenkörpers. Der Hof (*penumbra*) ist nichts anderes als eine Gesammtheit kleiner Flecke, deren Zwischenräume die helle Fläche durchblicken lassen, *oberhalb* welcher der Fleck sich befindet.« Vergl. Pogg. Ann. Bd. CXXVIII (1866). S. 270.

2) Faye findet aus Berechnung der Beobachtungen von Carrington diese Tiefe zu 0,005 bis 0,009 des Sonnenradius. *Comptes rendus LXI. p.* 1082 – 1090.

3) Diese Theorie habe ich vor 5 Jahren in meinen Photom. Untersuchungen S. 245 angedeutet, und im vorigen Jahre in der Vierteljahrsschrift der Astr. Ges. IV. Jahrgang Heft 3 S. 172 ff. etwas ausführlich entwickelt. Eine tiefer gehende Begründung derselben durch Erklärung aller bis jetzt entdeckten spectralanalytischen Beobachtungen an Sonnenflecken behalte ich einer demnächst erscheinenden ausführlicheren Schrift vor.

$$r = R - 8''$$

oder R in mittlerer Entfernung der Sonne zu 16′ angenommen:

$$r = 15'\,52''.$$

Nimmt man die mittlere Parallaxe der Sonne nach Hansen zu 8″,915 an, so ergiebt sich

$$r = 680\ 930\ 000 \text{ Meter}$$

folglich:

$$8'' = \quad 5\ 722\ 500 \text{ Meter.}$$

Wir haben demnach zur numerischen Bestimmung der absoluten Minimaltemperatur in demjenigen Raume, aus welchem eine Eruption von 1,5 Minuten Höhe hervorbricht, die folgenden Werthe in Formel (5) einzuführen:

$$r = 680\ 930\ 000$$
$$H = \quad 64\ 370\ 000$$
$$A = \frac{1}{424}$$
$$x\,c = 3{,}409.$$

Man findet alsdann

$$t_i = 40\,690^0.$$

Setzt man für H einen doppelt so grofsen Werth, nimmt also die nicht selten beobachtete Eruptionshöhe von 3 Minuten an, so ergiebt sich als Minimalwerth

$$t_i = 74\,910^0.$$

Es entsteht jedoch hierbei die Frage, ob wir überhaupt berechtigt sind, die Extreme beobachteter Protuberanzhöhen ohne Weiteres als Werthe von H in unsere Formel einzuführen, in denen H die Höhe bedeutet, bis zu welcher ein von der Oberfläche der Sonne emporgeschleuderter Körper ohne Widerstand steigen würde. Wenn man es in der That, wie die Beobachtung unwiderleglich beweist, mit emporsteigenden, glühenden Wasserstoffmassen zu thun hat, so kann dieses Emporsteigen auch vermöge des Archimedes'schen Princips stattfinden, ähnlich den aus einer Esse emporsteigenden erhitzten, und dadurch specifisch leichter als ihre Umgebung gemachten Luftmassen. Es ist jedoch leicht ersichtlich, dafs beide Bewegungsursachen bezüglich der *Zeit*, in welcher die bewegten Massen eine bestimmte

Höhe erreichen, sehr wesentlich verschieden sind. Ohne hier auf diesen Umstand specieller einzugehen, ist es klar, dafs die Zeit, welche eine Protuberanz braucht, um vermöge des Archimedes'schen Princips eine bestimmte Höhe H zu erreichen, unter allen Umständen gröfser seyn mufs, als die von einem mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit ohne Widerstand bis zur gleichen Höhe H emporgeschleuderten Körper gebrauchte Zeit.

Es wird demnach eine möglichst genaue Beobachtung der Zeit, welche eine emporsteigende Protuberanz gebraucht, um eine gewisse Höhe zu erreichen, ein Kriterium bilden, ob wir diese Höhe als Wirkung der ersten Ursache zu betrachten haben oder nicht, und nur im ersten Falle darf jene Höhe als integrirender Bestandtheil der obigen Formeln benutzt werden.

Der gemachten Annahme zufolge liegt die Ausströmungsöffnung der Protuberanzen in der glühend-flüssigen Trennungsschicht in einer Tiefe $h = 8''$ unter der sichtbaren Gränze der Sonnenscheibe. Mit H wurde oben die Höhe einer Protuberanz, von der Ebene der Ausströmungsöffnung an gerechnet, bezeichnet.

Es bezeichne nun:

τ die Zeit, welche die Protuberanz gebraucht, *um von der Mündung* bis zur Höhe H zu gelangen,

τ_1 die Zeit, welche die Protuberanz gebraucht, *um von der Höhe h, d. i. von der äufseren Gränze der Photosphäre,* bis zur Höhe H zu gelangen,

v die Geschwindigkeit in der Ausströmungsöffnung,

v_1 die Geschwindigkeit in der Höhe h.

Unter Voraussetzung der ersten Ursache und mit Vernachlässigung der Abnahme der Intensität der Schwere (g) hat man die folgenden Gleichungen:

$$\tau = \sqrt{\frac{2H}{g}} \qquad \tau_1 = \sqrt{\frac{2(H-h)}{g}}$$

$$v = \sqrt{2gH} \qquad v_1 = \sqrt{2g(H-h)}$$

Setzt man:

$$H = 64\,370\,000^{m}$$
$$h = 5\,722\,600^{m}$$
$$g = 274{,}3^{m}$$

so ergiebt sich:

$$\tau = 11^{\text{min.}}\ 25^{\text{sec.}} \qquad \tau_1 = 10^{\text{min}}\ 54^{\text{sec.}}$$
$$v = 187\,900^{m} = 25{,}32 \text{ geog. Meilen}$$
$$v_1 = 179\,400^{m} = 24{,}17 \quad \text{»} \quad \text{»}$$

Beobachten wir daher bei einer Protuberanz eine Geschwindigkeit des Aufsteigens von der angegebenen Gröfse, so sind wir berechtigt, die nach der obigen Zeit erlangte Höhe der Protuberanz in unseren Gleichungen zu verwerthen. Ich habe eine solche Schnelligkeit der Entwickelung öfter beobachtet und erlaube mir hier die Zeichnung einer Protuberanz vorzulegen, bei welcher die beobachtete Geschwindigkeit des Emporsteigens sehr gut mit der oben gefundenen Gröfse übereinstimmte. (Vergl. Fig. 1 und 2 Taf. V).

Was die enormen Anfangsgeschwindigkeiten der Bewegung betrifft, so gelangt Lockyer durch seine schönen Beobachtungen der Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes auf ganz directem Wege zu Gröfsen von genau derselben Ordnung.

Während der kurzen Zeit dieser Gattung von Beobachtungen hat Lockyer [1]) als Maximalwerthe für die Geschwindigkeiten vertikal oder horizontal bewegter Gasströme in der Chromosphäre 40 und 120 engl. Meilen in der Secunde gefunden. Die obigen Werthe in englischen Meilen ausgedrückt, geben aber:

$$v = 123{,}1 \text{ engl. M.} \quad v_1 = 117{,}6 \text{ engl. M.}$$

und stimmen daher mit den Werthen Lockyer's überein.

Nach der mechanischen Wärmetheorie setzen nun solche Bewegungsgröfsen beim Wasserstoff mit Nothwendigkeit Temperatur*differenzen* von 40690° C. voraus. Die Temperatur selber werden wir demnach ermitteln können, wenn es uns gelingt, die Temperatur t der äufseren Wasserstoffatmosphäre an eine gewisse Gränze zu knüpfen. Weshalb

1) *Proceed. of the R. S. Nr.* 115 (1869) *u. Compt. rendus. T.* 69, *p.* 123.

diese Temperatur als annähernd übereinstimmend mit der Temperatur in der Nähe der Ausströmungsöffnung angenommen wird, ist bereits oben erörtert worden (vergl. S. 357).

4.

Ein Gränzwerth für t ergiebt sich nun aus der Discussion der Gleichung (V).

Diese Gleichung ist:

$$\sigma = \frac{b p_h}{a+t}\left(\frac{a+r}{t}\right)^q e^{bm\frac{rh}{(r+h)t}}$$

Es wird hierin die Dichtigkeit σ der eingeschlossenen Gasmasse als Function der drei Gröfsen p_h, h und t ausgedrückt. Ich werde nun zeigen, dafs der Werth von σ einen bestimmten Werth nicht überschreiten darf, wodurch indirect der Werth von t (indem die Gröfsen p_h und h zufolge der bereits mitgetheilten Beobachtungen innerhalb gewisser Gränzen bestimmt sind), ebenfalls an eine bestimmte Gränze gebunden ist.

Es wurde schon früher hervorgehoben, dafs die Erklärung der eruptiven Protuberanzgebilde nothwendig die Existenz einer Trennungsschicht voraussetzt, welche den Raum, *aus* welchem die Eruptionen stattfinden, von demjenigen trennt, *in* welchen sie sich ergiefsen. Nur durch eine solche Trennungsschicht sind die hier erforderlichen Druckdifferenzen ermöglicht.

In Betreff der physikalischen Beschaffenheit der Trennungsschicht mufs ferner nothwendig die Annahme gemacht werden, dafs dieselbe aus einer Substanz in einem anderen als dem gasförmigen Aggregatzustande bestehe. Sie kann daher nur fest oder flüssig seyn. Schliefsen wir den festen Aggregatzustand mit Rücksicht auf die hohe Temperatur aus, so bleibt nur die Annahme übrig, *dafs die Trennungsschicht aus einer glühenden Flüssigkeit bestehe.*

Bezüglich der von jener Schicht begrenzten *inneren* Wasserstoffmassen scheinen bei oberflächlicher Betrachtung zwei Annahmen möglich, nämlich:

1) Das ganze Innere der Sonne ist von glühendem Wasserstoffgase erfüllt, diese selbst also gleichsam eine grofse Wasserstoffblase, begränzt von einer glühendflüssigen Hülle.

2) Die bei den Eruptionen hervorbrechenden Wasserstoffmassen sind locale Ansammlungen in blasenartigen Hohlräumen, welche sich in den an der Oberfläche gelegenen Schichten einer glühendflüssigen Masse bilden und ihre äufsere Begränzung durch wachsende Spannung des eingeschlossenen Gases durchbrechen.

Bei der ersten Annahme würde nur dann ein stabiles Gleichgewicht stattfinden können, wenn das spec. Gewicht der flüssigen Gränzschicht geringer ist, als dasjenige der sie nach Innen begränzenden, also unmittelbar unter ihr liegenden Gasschicht [1]). Da aber die Dichtigkeit einer Gaskugel, deren Theilchen dem Newton'schen und Mariotte'schen Gesetze unterworfen sind, von Aufsen nach Innen wächst, *so mufs das specifische Gewicht jener Gränzschicht nothwendig kleiner als das mittlere specifische Gewicht der Sonne seyn*; setzt man aber für das specifische Gewicht jener flüssigen Gränzschicht als oberste Gränze das mittlere specifische Gewicht der Sonne, so würde dieser Werth gleichzeitig die Annahme involviren, dafs alle tieferen Schichten, also auch die zunächst darunter befindliche Gasschicht, dasselbe specifische Gewicht hätten.

Dann würde aber das Innere der Sonne nicht mehr aus einem Gase, sondern aus einer incompressiblen Flüssigkeit bestehen müssen. Alle diese Eigenschaften sind, wie man sieht, eine nothwendige Consequenz der Annahme, *dafs das specifische Gewicht σ der comprimirten und bei Erup-*

1) Man darf hiergegen nicht das Phänomen der Blasenbildung anführen, denn eine nur oberflächliche Betrachtung zeigt, dafs hier ganz andere Verhältnisse obwalten, indem die begränzende Haut durch *Molecularkräfte* der Spannung der eingeschlossenen Luftmasse das Gleichgewicht hält und die gravitirende Wirkung der Theilchen gegeneinander verschwindet. In dem oben betrachteten Falle ist das Verhältnifs gerade das umgekehrte: die Molecularwirkung des Stoffes ist verschwindend gegenüber der gravitirenden Wirkung der Masse.

tionsprotuberanzen hervorbrechenden Gasmasse seinen Maximalwerth erreicht, nämlich den des mittleren specifischen Gewichtes der Sonne.

Für diesen Fall verwandelt sich dann aber auch die erste Annahme in die zweite, nämlich in diejenige, *dafs die Sonne aus einer incompressiblen Flüssigkeit bestehe, in welcher in der Nähe der Oberfläche locale Ansammlungen von glühenden Wasserstoffmassen stattfinden, die aus blasenartigen Hohlräumen bei entsprechenden Druckdifferenzen als Eruptionsprotuberanzen hervorbrechen.*

Wie klein auch diese Hohlräume in speciellen Fällen vorausgesetzt werden mögen, *das specifische Gewicht der eingeschlossenen Gasmassen darf nicht gröfser als dasjenige der einschliefsenden Flüssigkeit angenommen werden*, weil sonst die comprimirten Gasmassen zufolge des Archimedes'schen Princips ins Innere der Sonne hinabsinken müfsten.

Das specifische Gewicht der Sonne ist mit Benutzung der neueren Werthe

1,46.

Setzt man für σ diesen Werth und für a (in Formel V) den oben gefundenen Werth 40 690, ebenso für h den Werth von 8″ in Metern, so ergeben sich für die oben angegebenen Gränzwerthe von $p_h = 0{,}500^m$ und $p_h = 0{,}050^m$. Die folgenden Werthe von t:

für $p_h = 0{,}500^m$ $\quad t = 29\,500^0$

für $p_h = 0{,}050^m$ $\quad t = 26\,000^0$

also im Mittel: $t = 27700^0$.

Differenzirt man die Gleichung (5) nach t, so wird der Differentialquotient $\frac{d\sigma}{dt}$ negativ, d. h. für steigende Werthe von t nimmt σ ab. Hieraus folgt, *dafs die oben für t gefundenen Werthe ebenfalls Minimalwerthe sind.*

Mit dem gefundenen Mittelwerthe von t für die Temperatur der Sonnenatmosphäre ergiebt sich für p_h der Werth von $0{,}180^m$. Diese Werthe werden bei den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt.

Bei den hohen Zahlen für die erlangten Temperaturwerthe mag man berücksichtigen, dafs dieselben etwa 8 Mal gröfser sind als die bei der Verbrennung eines Knallgasgemenges von Bunsen gefundenen Temperaturen [1]) und *dafs Eisen in der Sonnenatmosphäre dauernd im gasförmigen Zustande existiren mufs.*

Mit dem obigen Werthe von $t = 27\,700^0$ erhält man aus Formel I für die innere Temperatur

$$t_i = 68\,400^0.$$

Setzt man diese beiden Werthe von t_i und t in Formel II, so ergiebt sich

$$\frac{p_i}{p_a} = 22,1$$

d. h. der Druck im Innern des Raumes, welchem die Protuberanzen entströmen, ist 22,1 Mal gröfser als der Druck an der Oberfläche der flüssigen Trennungsschicht. Setzt man ferner den Werth von t in Formel IV und nimmt wie bisher den Werth von h zu 8″ an, so ergiebt sich

$$\frac{p_a}{p_h} = 766\,000$$

für das Verhältnifs des Druckes auf der flüssigen Oberfläche der Sonne zu dem Drucke in der Höhe h, wo das Wasserstoffspectrum in Folge des Druckes continuirlich zu werden beginnt.

Setzt man für p_h den obigen Werth von $0,180^m$ Quecksilber, so ergiebt sich

$$p_a = 184000 \text{ Atmosphären}$$

und demgemäfs für

$$p_i = 4\,070\,000 \text{ Atmosphären.}$$

Berechnet man die Tiefe, in welcher im Innern der *flüssigen* Sonnenmasse vom specifischen Gewicht 1,46 nur in Folge des hydrostatischen Druckes jener Maximaldruck von p_i erreicht würde, so zeigt sich, dafs diefs in einer Tiefe von 139 geogr. Meilen unter der Oberfläche geschehen

1) Bunsen, über die Temperaturen der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs. Pogg. Ann. Bd. CXXXI, S. 172.

würde, d. h. in einer Tiefe von etwa 1,46 Bogensecunden oder $\frac{1}{658}$ des Sonnenhalbmessers.

Selbst wenn man von dem tropfbar-flüssigen Zustande ganz absieht und unter Voraussetzung einer viel gröfseren atmosphärischen Hülle von Wasserstoff diejenige Tiefe in derselben berechnet, wo die Gröfse des Atmosphärendruckes jenem innern Drucke p_i gleich wird, so ergiebt sich unter Annahme einer Temperatur selbst von 68 400° jene Tiefe nur zu 27″ unter dem sichtbaren Rande der Sonnenscheibe, oder zu ungefähr $\frac{1}{36}$ des scheinbaren Sonnenhalbmessers.

Es zeigt dieser Umstand, wie schnell der Druck nach dem Innern des Sonnenkörpers wachsen mufs, und rechtfertigt *hierdurch die Annahme, dafs im Innern der Sonne selbst bei so hohen Temperaturverhältnissen die permanenten Gase, z. B. Wasserstoff, nur im glühendflüssigen Zustande existiren können.*

5.

Ein überraschendes Resultat ergiebt sich, wenn man unter Voraussetzung einer Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre von gleichem Gewicht und gleicher Temperatur wie die oben betrachtete Wasserstoffatmosphäre den Druck berechnet, welcher bei jenen Atmosphären in derjenigen Höhe stattfindet, wo das Wasserstoffspectrum continuirlich zu werden beginnt. Nimmt man nämlich in einer Tiefe von 8″ unter dem sichtbaren Rande der Sonnenscheibe, d. h. im Niveau der supponirten Trennungsschicht den Druck jener drei Atmosphären von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff als gleich an, und zwar zu $p_a = 184\,000$ Atmosphären, ein Werth, welcher dem Obigen zufolge dem angenommenen Werthe von p_h entspricht, so ergeben sich bei der oben gefundenen Temperatur $t = 27\,700°$ für die Gröfsen des Druckes an der Oberfläche der *sichtbaren* Sonnenscheibe in den drei Atmosphären die folgenden Werthe:

Wasserstoff $p_h = 180$ Millimeter

$$\text{Stickstoff} \quad p_h = 323 \,.\, \frac{1}{10^{78}} \text{ Millimeter}$$

$$\text{Sauerstoff} \quad p_h = 124 \,.\, \frac{1}{10^{88}} \text{ Millimeter.}$$

Es folgt hieraus, daſs unter den gemachten Annahmen die Quantitäten der letzten beiden Gase in derjenigen Schicht als vollkommen verschwindend im Vergleich zur Quantität des Wasserstoffes zu betrachten sind, wo das Spectrum des Letzteren continuirlich wird. Es würde dieſs, wie man sieht, auch noch dann der Fall seyn, wenn man die Gewichte der beiden Atmosphären viele Millionen Male gröſser annähme, obgleich mit Berücksichtigung der specifischen Gewichte beim Stickstoff schon eine 14 Mal, beim Sauerstoff eine 16 Mal kleinere Gewichtsmenge genügen würde, um die Dichtigkeit dieser beiden Gase unter den angenommenen Bedingungen *an der Basis* mit derjenigen des Wasserstoffs übereinstimmend zu machen. Als Maximalwerth der Dichte an der Basis dieser Atmosphären müſste unseren obigen Betrachtungen zufolge auch hier das mittlere specifische Gewicht der Sonne angenommen werden, und es ist mit Hülfe von Formel III und den bekannten specifischen Gewichten des Sauerstoffs und Stickstoffs leicht zu berechnen, wie groſs die Gewichte jener beiden Atmosphären vorausgesetzt werden müſsten, um diesen Maximalwerth zu erreichen.

Es ergiebt sich, daſs das Gewicht der Sauerstoffatmosphäre nur 0,56, dasjenige der Stickstoffatmosphäre aber 0,64 von dem Gewichte der vorhandenen Wasserstoffatmosphäre betragen dürfte.

Nimmt man daher die *gleichzeitige* Anwesenheit dieser drei Gase auf der Sonnenoberfläche an und läſst zunächst den Einfluſs der atmosphärischen Bewegung unberücksichtigt, so würden die von den mit continuirlichem Spectrum leuchtenden Wasserstoffschichten ausgesandten Strahlen auf ihrem Wege zu unserem Auge nur eine so geringe Menge von glühenden Stickstoff- und Sauerstofftheilchen durchsetzen, daſs die hierdurch erzeugte Absorption eine verschwindende

und daher, wie diefs in der That der Fall ist, die Anwesenheit des Sauerstoffs und Stickstoffs im Sonnenspectrum durch dunkle Linien nicht nachweisbar seyn könnte.

Obgleich nun die Bewegung der Gase die hier besprochenen Verschiedenheiten zu vermindern bestrebt ist, so beweist doch die Existenz der Chromosphäre den geringen Einflufs dieser Wirkung in Folge der grofsen Intensität der Schwere und der bedeutenden Höhe der betrachteten Schicht (vrgl. Formel 4).

Um jedoch durch den angedeuteten Umstand die Abwesenheit von Linien zweier auf der Erde so allgemein verbreiteter Körper wie Stickstoff und Sauerstoff im Sonnenspectrum zu erklären, mufs man aufserdem das sehr geringe Emissionsvermögen der permanenten Gase im Verhältnifs zu dem der verflüchtigten festen Körper berücksichtigen Bezieht man das Emissionsvermögen verschiedener Gase bei gleicher Temperatur für Strahlen derselben Brechbarkeit auf gleiche, sehr kleine Gewichtsmengen diese Gase[1]), so giebt der oben S. 361 mitgetheilte Versuch von Wüllner, wo die geringen Mengen des in der Geissler'schen Röhre verdampften Natriums noch mehr Licht aussandten als das bis auf 1000^{mm} Druck comprimirte Wasserstoffgas, einen schönen Beweis von der aufserordentlichen Verschiedenheit des Emissions- und demgemäfs nach dem Kirchhoff'schen Satze auch des Absorptionsvermögens verschiedener Gase bei derselben Temperatur. Erst durch Berücksichtigung dieses Umstandes wird der Widerspruch beseitigt, welcher gegen die obige Erklärung für die Abwesenheit der Stickstoff- und Sauerstofflinien aus der Thatsache abgeleitet werkönnte, dafs im Sonnenspectrum die Linien von Stoffen vorhanden sind, deren Dampfdichten in Folge ihrer einfachen Relation zu den Atomgewichten beträchtlich viel gröfser als die Dichte des Sauerstoffs und Stickstoffs seyn müssen.

1) Es wird hierbei eine vollkommene Durchstrahlbarkeit der Gasmasse für die von ihr ausgesandten Strahlen angenommen, eine Annahme, die der Wahrheit um so näher kommt, je kleiner die verglichenen Gewichtsmengen sind

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich theils unmittelbar, theils mittelbar durch längere Schlufsreihen, deren ausführlichere Darlegung ich mir an einem anderen Orte vorbehalte, die folgenden Sätze:

1. *Aus dem Mangel von Linien in dem Spectrum eines selbstleuchtenden Gestirnes darf nicht auf die Abwesenheit des entsprechenden Stoffes geschlossen werden.*

2. *Die Schicht, in welcher die Umkehrung des Spectrums stattfindet, ist für jeden Stoff eine andere; sie liegt dem Mittelpunkte des Gestirnes um so näher, je gröfser die Dampfdichte und je kleiner das Emissionsvermögen des betreffenden Stoffes ist.*

3. *Bei verschiedenen Gestirnen liegt, unter übrigens gleichen Umständen, diese Schicht dem Mittelpunkte um so näher, je gröfser die Intensität der Schwere ist.*

4. *Die Abstände der Umkehrungsschichten der einzelnen Stoffe, sowohl vom Mittelpunkte des Gestirnes als auch untereinander, wachsen mit steigender Temperatur.*

5. *Die Spectra verschiedener Sterne sind unter übrigens gleichen Umständen um so linienreicher, je niedriger ihre Temperatur und je gröfser ihre Masse ist.*

6. *Die grofse Intensitätsverschiedenheit der dunklen Linien im Spectrum der Sonne und anderer Fixsterne hängt nicht nur von den Unterschieden des Absorptionsvermögens, sondern auch von den verschiedenen Tiefen ab, in welchen die Umkehrung der betreffenden Spectra stattfindet.*

Es seyen mir schliefslich noch einige Bemerkungen gestattet, welche sich auf die Anwendung der mit verdünnten Gasen angestellten Beobachtungen auf die Himmelskörper beziehen. Erst kürzlich ist von Lecoq de Boisbaudran[1]) mit Rücksicht auf die Wüllner'schen Untersuchungen über die Variabilität der Spectra durch Druck und Temperaturveränderungen darauf hingedeutet worden, dafs nur mit grofser Vorsicht die hier erlangten Resultate auf die Druckverhältnisse der Sonnenatmosphäre übertragen werden dürften, indem die Veränderungen der Spectra weit mehr durch

1) *Comptes rendus. T. LXX, p.* 1091. (16. Mai 1870).

die Temperatur als durch den Druck bedingt wären. Aber selbst unter der Annahme, dafs sich diese Vermuthung durch besondere Versuche bestätigen sollte, würde dieser Umstand die in vorliegender Abhandlung entwickelten Resultate nur in geringem Grade beeinflussen können. Denn die Beschaffenheit derjenigen Function (Formel V), welche uns oben S. 336 zur Ermittelung der Temperatur der Atmosphäre gedient hat, ist eine solche, dafs der Druck $p_{\prime\prime}$ bei welchem das Wasserstoffspectrum continuirlich wird, innerhalb sehr weiter Gränzen verändert werden kann, ohne hierdurch beträchtliche Aenderungen der erforderlichen Temperatur zu bedingen. So zeigte sich S. 368, dafs durch Einführung der im Verhältnifs von 1 : 10 stehenden Extreme des angenommenen Druckes die hierdurch bedingten Werthe der Temperaturen nur im Verhältnifs von 1 : 1,15 standen.

Nichtsdestoweniger mufs die Trennung der Einflüsse, welche *Druck* und *Temperatur* auf die Beschaffenheit des Spectrums leuchtender Gase ausüben, als eine Aufgabe angesehen werden, deren Lösung für die Astrophysik von höchster Bedeutung ist.

Vielleicht gelingt es mit Anwendung des bekannten galvanischen Erwärmungsgesetzes und des Gesetzes von Gay-Lussac, den Druck des Gases durch Veränderung des Quecksilberniveaus so zu reguliren, dafs die bei einer stärkeren Entladung durch die Temperatur erzeugte Druckerhöhung, durch eine bereits *vor* der Entladung bewirkte Druckverminderung compensirt wird. Auf diese Weise würde man den Druck constant erhalten und, ohne die Temperatur selbst zu kennen, doch deren Veränderungen allein bezüglich ihrer Einwirkung auf das Spectrum untersuchen können. Hierbei wird von den während der kurzen Dauer der Entladung stattfindenden Wärmeverlusten durch Leitung und Strahlung abgesehen, und daher annähernd die im Stromkreise entwickelte Wärmemenge proportional der Temperatur der glühenden Gasmasse gesetzt. Ist diese *Masse* bekannt, so würde durch Ermittelung der *Zeit* und *Wärmemenge* der Entladung auch eine obere Gränze für die abso-

lute Temperatur des glühenden Gases berechnet werden können.

III. *Ueber die Transversalschwingungen tönender tropfbarer und elastischer Flüssigkeiten; von Dr. Ludwig Matthiefsen in Husum.*

Die in neuester Zeit mehrfach beschriebenen zuerst von Prof. Kundt (Vierteljahrschrift der naturf. Gesellsch. in Zürich von 1849) und von Dr. Vierth (Pogg. Ann. für 1869 und Naturforscher Jahrg. III, S. 131) beobachteten Schwingungen von Luftplatten geben mir Veranlassung die Aufmerksamkeit der geehrten Leser nochmals auf die von mir vor einigen Jahren (Mittheil. der schlesw.-holst. naturwissensch. Vereins von 1867 und Pogg. Ann. für 1868 S. 107 u. flg.) mitgetheilten Untersuchungen über die Transversalschwingungen tönender Flüssigkeiten hinzulenken. Die Gesetze der Schwingungen der Luftplatten geben einen neuen Beleg für die in den genannten Abhandlungen von mir ausgesprochene Ansicht, dafs die »*Kräuselungen*« der mit tönenden festen Körpern connectirten Flüssigkeiten Transversalschwingungen derselben sind, welche die Longitudinalwellen begleiten und ihnen isochron sind. Ganz so verhält es sich mit den schwingenden Luftplatten; auch befolgen sie ganz ähnliche Gesetze. Wir wollen hier kurz die Versuche beschreiben und die Gesetze, so weit sie sich bis jetzt aus den Beobachtungen und Messungen ergeben, demnächst herleiten.

1. Begiefst man eine Glastafel mit einer Flüssigkeit, so zeigt sich an den Stellen der stärksten Vibrationen der tönenden Tafel eine zierliche Kräuselung, welche bei demselben Tone der Tafel einen fast constanten Grad der Feinheit besitzt und gewöhnlich aus parallelen aequidistanten

Linien besteht. Die Klangfiguren sind von der Form der Tafel ganz unabhängig. Am Rande der Platte stehen die Wellenlinien regelmäſsig senkrecht, nach dem Innern hin parallel zu demselben; zwischen beiden Orten combiniren sich diese beiden Wellensysteme zu quadratischen Feldern, deren Diagonalen mit den einfachen Wellen parallel laufen. Es hat alsdann den Anschein, als hätten sich die beiden einfachen Systeme um einen Winkel von 45° gedreht. Dieſs ist die irrthümliche Ansicht Faraday's. Man überzeugt sich aber leicht von der Richtigkeit der anderen Ansicht durch eine Messung des Abstandes der Rippen des combinirten Systems, welcher genau das 1,414 fache des Abstandes der Rippen der gleichzeitig auftretenden einfachen Systeme beträgt. Die Abhängigkeit der Längsrichtung der Wellen von der Schwingungsart der Platte läſst sich in folgenden Satz zusammenfassen: *Die einfachen geradlinigen Systeme sind stets parallel demjenigen Hauptnormalschnitt der durch die Vibrationen gekrümmten Fläche, für welchen der Krümmungshalbmesser ein Maximum ist.* Sind die Krümmungshalbmesser in den beiden Hauptnormalschnitten nahe gleich, so bildet sich ein aus zwei auf einander senkrechten Systemen zusammengesetztes Wellensystem. Bei der Messung der Breite dieser Wellen ist also zu beobachten, daſs dieselbe in der Richtung der Diagonale der Quadrate des Musters d. h. parallel zu den Hauptnormalschnitten der schwingenden Flächentheile, also entweder senkrecht oder parallel zum Rande der Tafel vorzunehmen ist. Jedem quadratischem Felde (Masche) entsprechen immer zwei Wellenberge oder Rippen. Aus der Lage des Musters ist man offenbar im Stande auf die Schwingungsart der Platten Schlüsse zu ziehen.

Die geradlinigen Wellensysteme bestehen wieder aus zwei einfachen, von denen jedes im Verlaufe einer ganzen Schwingung der Platte verschwindet und wieder erscheint. Also ist die eigentliche Wellenbreite die doppelte von der scheinbaren, die Schwingungsdauer aber der der Platte gleich. Durch die Schnelligkeit ihrer Wiederkehr scheinen

sie permanent oder gleichzeitig zu seyn, obgleich jede Welle im Verlauf einer halben Schwingung entsteht und zerstört wird (interferirt). Faraday's Ansicht über den Bestand der Wellen ist hiervon abweichend. In meinen früheren Abhandlungen bin ich der Faraday'schen Ansicht gefolgt, muſs mich nun jedoch aus verschiedenen Gründen gegen dieselbe erklären. Faraday meint, es gebe zwei Systeme von Häufchen und Wellen, von denen jedes erst im Verlaufe *zweier ganzer* Schwingungen wieder erscheine. Es sey also die Wellenbreite die doppelte von der scheinbaren und die Schwingungsdauer derselben gleich der Hälfte von der der Tafel. Jedes Häufchen und jede Welle werde im Verlaufe einer ganzen Schwingung gebildet und zerstört. Hiergegen sprechen jedoch Versuche, welche weiter unten beschrieben werden.

Daſs höhere Töne feinere Kräuselungen hervorrufen, erklärt sich leicht dadurch, daſs bei kürzerer Schwingungsdauer die Flüssigkeitstheilchen nur einen kürzeren Weg durchlaufen können. Die Wellenbreite ist bei denselben Tönen von allen Stellen der Platte fast constant. Da diese Erscheinungen ungemein fein und flüchtig sind, so ist es für Messungen zweckmäſsig, dieselben zu fixiren. Kreideschlempe den Flüssigkeiten beigemengt nimmt die Form der Kräuselungen dauernd an. Getrocknet geben diese Figuren deutliche Muster, an denen die Messungen bis zu den mikroskopischen herab, wobei die Entfernungen zweier Rippen kaum ein Zehntel Millimeter betrugen, mit der Lupe vorgenommen werden konnten.

Um nun zu erkennen, ob die Ursache dieser Phänomene in einer Bewegung der über der schwingenden Platte befindlichen Luftschicht oder in einer secundären Theilung der Platte (Savart) zu suchen sey, oder aber ob die Feinheit der Kräuselungen von jeder specifisch akustischen Einwirkung unabhängig sey, erregte ich auf der Oberfläche verschiedener in tiefen Gefäſsen befindlichen Flüssigkeiten mittelst zweier an den Enden der Zinken einer Stimmgabel angehefteten Nadeln zwei gewöhnliche Wellensysteme, wo-

durch zwischen den Nadelspitzen stehende Wellen entstehen mufsten. Es zeigte sich in der That, dafs diese Wellen den auf einer Platte von derselben Schwingungsdauer erzeugten Wellen an Breite fast genau gleich kommen. Da hier nun offenbar bei jeder ganzen Schwingung eine Welle erregt wird, so erscheint die oben ausgesprochene Ansicht, dafs dasselbe bei den schwingenden Platten der Fall ist, gerechtfertigt. Sie wird ebenfalls bestätigt durch meine Beobachtungen an tönenden mit Flüssigkeiten gefüllten Trichtern, woran sich die einfachen Wellen vorzüglich gut beobachten lassen. Auch sind die Randwellen normal gegen den Rand des tönenden Trichters gerichtet. Wir haben also anzunehmen, dafs *bei den Kräuselungen im Ganzen nicht weniger als vier einfache Wellensysteme erregt werden, von denen je zwei einander entgegenlaufen und je zwei solche Paare sich senkrecht durchschneiden.* Um diese Ansicht aufser allen Zweifel zu setzen, erregte ich mittelst zweier grofser unisoner Stimmgabeln vier solche Wellensysteme, deren Mittelpunkte die vier Ecken eines Quadrats bildeten. In der Mitte dieses Quadrats entstanden sofort Interferenzfiguren, welche jenen Kräuselungen auf den Platten vollkommen gleichen. Es entstanden Rippungen, welche mit den einfachen Wellen einen Winkel von 45° bildeten. Die in Rede stehenden Interferenzfiguren können also durch jede beliebige andere Ursache hervorgerufen werden, wenn die Anstöfse nur regelmäfsig aufeinander folgen. Aehnliche Erscheinungen nimmt man auch an longitudinalschwingenden Glasröhren wahr, wenn sich eine Flüssigkeitsschicht auf ihrer Oberfläche befindet. Ebenso verdienen die Interferenzwellen, welche man neben sonstigen Erscheinungen an ausfliefsenden Flüssigkeiten wahrnimmt, in dieser Hinsicht genauer untersucht zu werden.

Erregt man mittelst einer einzigen Nadel ein Kreiswellensystem, so kann man die Wellen wegen ihrer Kleinheit und Geschwindigkeit bei hohen Tönen der Stimmgabel mit blofsem Auge direct nicht wahrnehmen, wohl aber, wenn

man den Blick rasch daran in der Richtung ihrer Bewegung vorüberschweifen läfst, oder sich eines rotirenden Spiegels bedient. Diese Wellen haben die doppelte Breite, wie die stehenden. Kreiswellensysteme bilden sich auch zuweilen auf schwingenden Platten, wenn sich kleine feste Gegenstände in der Flüssigkeit befinden. Bewegliche leichte Körperchen werden oft mit grofser Geschwindigkeit über die Kräuselungen hinweggeführt.

Eine interessante Beobachtung ist 1869 von Lissajous gemacht worden, indem er durch zwei ungleichmäfsig schwingende Stimmgabeln Interferenzwellen erzeugte. Diese wandern nämlich nach der tieferen Stimmgabel hinüber. Man hat also in diesem Verfahren ein Mittel optisch die Nichtübereinstimmung zweier Töne und den Sinn dieser Abweichung zu erkennen. Ob Lissajous die Ursache dieser Wanderung erklärt hat, ist mir unbekannt. Wir wollen defshalb diefs merkwürdige Phänomen bei unharmonischen Stimmgabeln weiter unten erklären, sowie die Methode angeben, die Stärke dieser Wanderung aus den Wellenbreiten oder den Tonhöhen zu berechnen Diese Wanderung der Interferenzwellen nimmt zu mit der Differenz der Tonhöhen. Ich habe dieselbe bereits 1867 an unrein tönenden Platten und Glocken wahrgenommen.

Sowohl die Methode der Platten, Glocken und Trichter, als auch die der Stimmgabeln ist von mir angewandt worden, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen an der Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten, als Wasser, Quecksilber, Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleum, Terpenthinöl Salzlösungen und Säuren mit einander zu vergleichen. Aus den von mir angestellten Messungen geht hervor, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Wasser und Salzlösungen alle andern übertrifft und mit der Breite der Wellen, von 25^{mm} an bis zu den Wellen von mikroskopischer Feinheit, welche gegen 7000 Schwingungen in der Secunde vollführen, sich fortwährend ändert und zwar nahezu *umgekehrt proportional zur Breite, während die Breite den Quadratwurzeln der Schwingungsdauer proportional abnimmt*; beides

innerhalb ziemlich weiter Gränzen. Ehe wir jedoch die Messungen über das Verhältnifs der Wellenbreite zur Schwingungsdauer sowie der Longitudinalwellen zu den Transversalwellen zusammenstellen, mögen zunächst die Versuche von Kundt und Vierth beschrieben werden.

2. Die Methode von Prof. Kundt, transversal schwingende Luftplatten herzustellen, besteht in folgendem. Ueber eine horizontal festgelegte quadratische Tafel aus Spiegelglas wird auf vier an den Enden aufgestellten Stückchen Kork von gleicher Dicke eine zweite dünnere gleich grofse feste Scheibe gelegt und so eine Luftschicht oder Luftplatte abgegränzt. Die Erregung erfolgt durch Mitschwingen auf einem anderen tönenden Körper, indem die obere Scheibe eine runde Oeffnung erhält, welche eine Glasröhre aufnehmen kann, die fest mit der Scheibe verkittet ist. Die Röhre wird durch Reibung mit einem feuchten wollenen Lappen in Longitudinalschwingungen versetzt, wodurch die Luftplatte gleichfalls in Schwingungen geräth. Streut man auf die untere Platte feinen Sand, so bildet dieser regelmäfsige Klangfiguren bestehend in Rippungen der verschiedensten Formen. Diese Rippungen treten regelmäfsig an denjenigen Stellen auf, wo eine hin- und hergehende Bewegung der Luft vorhanden ist. Die Richtung der Rippen ist immer senkrecht zu der Bewegung der Luftschicht. Die Dicke der Luftschicht zeigte in der Aenderung derselben von 3 bis 20^{mm} keinen wesentlichen Einflufs auf die Klangfigur. Prof. Kundt hat mittelst dieser Methode auch die Schwingungen von runden und elliptischen Luftplatten untersucht.

3. Die Methode, welche Dr. Vierth anwendet, die Luftplatten zum Schwingen zu bringen, empfiehlt sich durch ihre Einfachheit. Die Erregung geschieht unmittelbar durch die Schwingungen der oberen Platte, hervorgerufen durch das Anstreichen mit einem Violinbogen. Es ist dabei nothwendig beide Platten so in die Klemmschraube einzuspannen, dafs sie überall den gleichen Abstand haben. Diefs suchte Hr. Dr. Vierth dadurch herbeizuführen, dafs er unter den Ruhelinien der isochronen Chladnischen Klang-

figer Korkstückchen zwischen die beiden Platten legte. Man kann auf diese Weise also immer nur mit einem Tone zur Zeit experimentiren. Man erreicht aber seinen Zweck leichter und kann mit einer Reihe verschiedener Klangfiguren nacheinder experimentiren, wenn man zwischen die beiden Platten eine kleine neue Münze von der Dicke etwa eines Millimeters legt. Dr. Vierth findet nun aus Messungen der Entfernung der Rippen, die von dem auf die untere Platte gestreuten feinem Sand gebildet werden, dasselbe Gesetz, welches ich bereits früher für Flüssigkeitsschichten gefunden habe, nämlich: *die Abstände je zweier Rippen verschiedener Töne verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen.*

Ich habe nun dieses Gesetz durch eine Reihe eigener Versuche bestätigt gefunden. In seiner Abhandlung über die Klangfiguren von Luftscheiben (Stettiner Osterprogramm von 1870) werden uns von Dr. Vierth einige Zeichnungen von den Rippungen beigebracht. Unrichtig ist aber darin dargestellt (Fig. 49), dafs die Rippen in einander verlaufen. Nicht die Rippen spalten sich gabelförmig, sondern die leeren Zwischenräume. Auch fallen die Centra der kreisförmigen Rippen nicht mit den Stellen der gröfsten Deviationen der Platten zusammen, wenn die schwingenden Flächentheile Sectoren sind. Hier treten unmittelbar vom Rande an scharfe dem Rande parallele Sandrippen auf, welche stets in aufwärts gerichteter wirbelnder Bewegung sind; und hier macht die Platte die stärksten Elongationen. Anders verhält es sich unter dem durch Ruhelinien begränzten Theilen der oberen Platte. Bei schärferen Sectoren kreisförmiger Platten treten die Centra der Rippenkreise näher an den freien Rand, als bei stumpferen Sectoren. Sie bilden sich ungefähr da, wo bei Flüssigkeitsschichten auf der oberen Platte die Kräuselungen schon aufhören.

4. Was nun die Gesetzmäfsigkeit dieser Erscheinungen anbelangt, so werden wir durch die beobachteten Thatsachen sofort geführt auf die Beziehungen derselben zu den zusammengesetzten Schwingungen, welche Savart (*Ann. de*

chim. et de phys. LXV; und Bericht von Seebeck in Dove, Repert. VI. 60) an Stäben beobachtete. Dieselben vollführen neben Longitudinalschwingungen zugleich Transversalschwingungen, welche sich auf ihrer mit Sand bestreuten Oberfläche durch Rippen kund thun. Je zwei Rippen entsprechen auch hier einer Wellenlänge. Bei den oben beschriebenen Versuchen pflanzen sich die Longitudinalwellen der Luft aufserhalb der Platten fort, die isochromen Transversalschwingungen werden nur zwischen den Platten sichtbar. Savart fand nun für Stäbe, dafs *bei gleicher Dicke und Schwingungsart die Breiten der die longitudinalen Schwingungen begleitenden isochronen transversalen Schwingungen proportional den Quadratwurzeln aus der Länge, bei verschiedenen Substanzen und gleicher Tonhöhe proportional den Quadratwurzeln aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles sind.* Bezeichnet also b die Breite der Transversalwellen, v ihre Geschwindigkeit, l die Breite der Longitudinalwellen, c die specifische Schallgeschwindigkeit, so ist bei constanter Dicke und Form der Stäbe.

$$b^2 N = ac, \qquad l : b^2 = a_1, \qquad v = Nb,$$

wo a und a_1 zwei Constanten sind. Bei Stäben und Platten sind die Transversalwellen wegen der Steifheit noch abhängig von der Dicke und Form des Querschnitts. Diefs ist bei Flüssigkeiten nur in sehr geringem Grade, bei den Gasen gar nicht der Fall. Die Dicke der Schicht hat keinen merklichen Einflufs auf die Wellenbreite. Die Constanten a und a_1 ändern sich aber ein wenig mit der Tonhöhe; die zweite Constante a_1 nimmt bei den Flüssigkeiten merklich zu, bei den Gasen dagegen ab. Aus obigen Formeln folgt ferner für gleiche Tonhöhen

$$v^2 : v_1^2 = b^2 : b_1^2 = c : c_1,$$

d. h. *die Quadrate der Geschwindigkeiten der Transversalwellen auf zwei verschiedenen Flüssigkeiten von gleicher Schwingungsdauer, so wie die Quadrate der Wellenbreiten verhalten sich wie die specifischen Schallgeschwindigkeiten.* Aus den vorliegenden Beobachtungen, welche wegen der Schwierigkeit der Versuche keinen grofsen Anspruch auf

Genauigkeit machen, geht unzweifelhaft hervor, dafs auch die Flüssigkeiten demselben Gesetze folgen. Die Resultate einiger Messungen sind folgende:

Wasser und Alkohol ($N = 131$).

Wasser: $c = 1437^m$, Alkohol: $c_1 = 1160^m$,
$b = 3{,}14^{mm}$. $b_1 = 2{,}82^{mm}$ (beob. $2{,}75^{mm}$).

Wasser und Salzlösung ($N = 131$).

Wasser: $c = 1437^m$, Salzlös.: $c_1 = 1640^m$,
$b = 3{,}14^{mm}$. $b_1' = 3{,}35^{mm}$ (beob. $3{,}28^{mm}$).

Ferner ergiebt sich aus den Versuchen, dafs für Wasser die Constante a im Mittel $\frac{1}{1188}$ beträgt.

Die bisher allgemein angenommene Ansicht ist freilich die, dafs die Ursache der Wellenbewegung der Flüssigkeiten nicht in der Elasticität der Flüssigkeit zu suchen und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Natur der Flüssigkeit unabhängig sey (Wüllner, Experimentalphysik I S. 143). Indefs alle Beobachtungen sprechen dagegen, selbst die der Gebrüder Weber. Nach ihren Versuchen ist die Geschwindigkeit der Wellen auf Wasser und Quecksilber bei $5{,}4^{cm}$ Tiefe im Verhältnifs $76{,}3 : 65{,}0$; nach meinen Beobachtungen bei $N = 131$ im Verhältnifs $20{,}7 : 16{,}4$. Sie ist also für Quecksilber jedenfalls geringer, was auch von den specifischen Schallgeschwindigkeiten feststeht.

Wenn diefs Gesetz also auch für die Gase gilt, was ich nicht bezweifle, so wird der Wasserstoff hierzu die günstigen Versuche darbieten, und dazu die Kundt'sche Methode am zweckmäfsigsten seyn. Auch könnte man wohl mit Erfolg die Methode von Faraday, unter einer Glasglocke zu experimentiren, in Verbindung mit der Methode von Vierth anwenden. Bei Wasserstoff müfste dann die Wellenbreite mindestens das Doppelte von der der atmosphärischen Luft betragen, wegen $b^2 : b_1^2 = 340^m : 1269^m$.

Bezeichnet also bezüglich der Luftplatten N die Tonhöhe der Transversalwellen, N_1 die der Longitudinalwellen, B und B_1 die zugehörisen Barometerstände, ϑ und ϑ_1 die Dichtigkeiten zweier Gase, t und t_1 ihre Erwärmungen, so ist

$$N = \frac{a}{b^2}\sqrt{\frac{(1+\alpha t)\,B\,g}{d}}, \qquad N_1 = \frac{a_1}{l}\sqrt{\frac{(1+\alpha t_1)\,B_1 g}{d_1}}.$$

Für dieselbe Gasart und für $N = N_1$ mit Berücksichtigung, dafs $B : d = B_1 : d_1$, ist bei verschiedenen Barometerständen:

$$l : b^2 = m \sqrt{1+\alpha t} : \sqrt{1+\alpha t_1} = \frac{340000}{9192} . \sqrt{1+\alpha t} : \sqrt{1+\alpha t_1}.$$

Da nun kleinere Transversalwellen eine geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen, so wird durch Temperaturerhöhung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit verringert werden müssen und zwar im umgekehrten Verhältnisse der vierten Wurzeln aus der Dichtigkeit. Es ist nämlich

$$v = Nb = N\sqrt{\frac{l}{m}} . \sqrt{\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}}.$$

Bei gleichen Barometerständen dagegen ist wegen der Relation $(1+\alpha t) : (1+\alpha t_1) = \vartheta_1 : \vartheta$,

$$l : b^2 = m\,(1+\alpha t) : (1+\alpha t_1),$$

worin die Constante m im Mittel gleich 36,88 gefunden wird, folglich

$$v = Nb = N\sqrt{\frac{l\,(1+\alpha t_1)}{(1+\alpha t)}}.$$

Im luftverdünnten Raume ohne Temperaturveränderung wird man also keinen Unterschied in der Breite der Wellen für ein constantes N wahrnehmen, wohl aber, wenn man bei den Vierth'schen Versuchen zur untersten Platte sich einer stark erhitzten Eisenplatte bedient. Unter sonst gleichen Umständen ist

$$N : N_1 = l : 36{,}88\, b^2.$$

Ich lasse jetzt die von mir angestellten im Jahrg. 1868 bereits mitgetheilten Messungen mit einigen Verbesserungen und den oben motivirten Abänderungen folgen. Die Geschwindigkeiten der Wellen in 1^sec. ist berechnet nach den Formeln

$$v = Nb = \frac{1437000\, b}{l} \text{ Millimeter (für Wasser)},$$

$$v = Nb = \frac{340000\, b}{l} \text{ Millimeter (für Luft)}.$$

Wo die Flüssigkeit nicht bezeichnet ist, ist Wasser gemeint. Dabei sind als specifische Schallgeschwindigkeiten angenommen bei 15° R. für Wasser zu 1437^m, für Alkohol zu 1160^m, für Aether zu 1200^m, für Terpenthinöl zu 1200^m, für Quecksilber zu 1240^m, für Schwefelsäure zu 1230^m, für Salpeterlösung zu 1640^m, für Luft zu 340^m. Bei diesen Angaben ist natürlicherweise eine unbegränzte Flüssigkeit angenommen. Die in der Tabelle *B* mit einem Sternchen bezeichneten Werthe sind die von Hrn. Dr. Vierth gefundenen. Als Normalton ist $\overline{a}$ zu 440 ganzen Schwingungen angenommen. In beiden Tabellen *A* und *B* sind zwei Rippen gleich einer Wellenbreite gesetzt.

A. Flüssigkeiten.

Tonhöhe	N	Wellen auf 1cm	Wellenbreite b	$l:b^2$	v	Erregungsart
—	4,5	0,4	25mm	510	11,2cm	Interferenzwellen
—	5,0	0,43	23	543	11,5	»
—	6,75	0,54	17	737	11,5	»
—	8,0	0,66	15	798	12,0	»
D	36,6	1,3	7,6	680	27,8	Schwingendes Gefäſs
F	43,6	1,5	6,7	749	29,0	Lineal von Guttapercha
Fis	46,2	1,4	7,0	638	32,2	Schwingendes Gefäſs
Cis	52,0	1,75	5,7	845	29,8	Lineal von Guttapercha
A	55,0	1,6	6,0	726	33,0	Schwingendes Gefäſs
D	73,4	2,0	5,0	783	36,8	» »
Cis	103,8	2,35	4,3	781	44,2	Lineal von Guttapercha
c	130,8	3,17	3,14	1123	41,4	Stimmgabel auf Wasser
»	»	3,9	2,56	1480	32,8	» » Quecksilber
»	»	3,7	2,75	1200	35,1	» » Alkohol
»	»	4,07	2,46	1553	31,4	» » Aether
»	»	3,44	2,91	1108	37,2	» » Petroleum

Tonhöhe	N	Wellen auf 1^{cm}	Wellenbreite b	$l : b^2$	v	Erregungsart
c	„	3,45	2,90	1139	37,0	Stimmgabel auf Schwefelsäure
„	„	3,05	3,28	1196	42,0	» » Salpeterlösung
dis	156	3,0	3,34	845	52,0	Ovale Glastafel
f	175	3,5	2,86	1004	49,6	Lineal von Guttapercha
fis	185	3,75	2,66	1092	49,2	» » »
a	220	4,15	2,40	1137	52,8	» » »
$\overline{c}$	261	4,6	2,18	1182	55,6	Stimmgabel auf Wasser
„	„	6,9	1,44	2331	37,0	» » Quecksilber
„	„	6,4	1,56	1859	40,0	» » Alkohol
$\overline{cis}$	277	4,5	2,20	1072	61,0	Lineal von Guttapercha
$\overline{fis}$	370	5,6	1,79	1123	66,6	Quadratische Glastafel
$\overline{a}$	440	6,2	1,60	1274	70,4	Stimmgabel auf Wasser
$\overline{a}$	„	6,0	1,67	1176	73,4	Trichter (4 Sectoren)
$\overline{a}$+ . . .	450	6,8	1,48	1316	66,6	Quadratische Glastafel
$\overline{\overline{c}}$	532	6,5	1,54	1160	81,8	Trichter (4 Sectoren)
$\overline{\overline{cis}}$	554	7,0	1,42	1287	78,0	Quadratische Glastafel

Tonhöhe	N	Wellen auf 1cm	Wellenbreite b	$l : b^2$	v	Erregungsart
$\overline{\overline{cis}}$	554	7,7	1,30	1261	72,0	Quadratische Glastafel mit Alkohol oder Terpenthinöl
„	„	9,0	1,11	1762	61,4	do. mit Chloroform
„	„	7,7	1,30	1282	72,0	do. mit Chloroform u. Weizenmehl
$\overline{\overline{d}}$	587	7,5	1,34	1382	78,0	Kreistafel (4 Sectoren)
$\overline{\overline{fis}}$	740	8,0	1,25	1245	92,4	Trichter (4 Sectoren)
„	„	8,8	1,14	1516	84,4	Dreieckige Glastafel
$\overline{\overline{h}}$	988	9,0	1,11	1181	109,6	Trichter (6 Sectoren)
c^3	1047	10,0	1,00	1372	104,6	Trichter (4 Sectoren)
e^3	1318	12,5	0,80	1704	105,4	Kreistafel (6 Sectoren)
d^4	2349	18,5	0,54	2098	126,8	» (8 Sectoren)
a^4	3520	24,0	0,42	2348	147,0	» (10 Sectoren)
d^5	4698	28,0	0,355	2427	166,8	» (12 Sectoren)
g—...	6272	32,5	0,30	2543	188,2	» (14 Sectoren)
			Mittel	1188		

Aus vorstehender Tabelle geht hervor, dafs für Wasser in dieser Ausdehnung für transversale Schwingungen die Formel

$$N = \frac{c}{1188\, b^2}$$

gültig ist, wenn b und c in Millimetern ausgedrückt werden. Beiläufig bemerke ich, dafs aus der Sectorentheilung der Kreistafeln N sich einfach berechnen läfst, indem die *Schwingungszahlen der einzelnen Schwingungsarten sich genau verhalten, wie die Quadratzahlen der Sectoren.*

Wenn sich nun aus ähnlichen Versuchsreihen für andere Flüssigkeiten sich der Werth der Constante $a = b^2 : l$ gleich grofs ergeben sollte, so würde man hieraus den Schlufs ziehen müssen, dafs feste, flüssige und luftförmige Platten dieselben Gesetze befolgen.

B. Atmosphärische Luft.

Tonhöhe	N	Wellen auf 1^{cm}	Wellenbreite b	$l:b^2$	v	Erregungsart
$\overline{c}$	261	1,65	6,0	36,0	153,6	Quadratische Glastafel
$\overline{g}$	384	2,09	4,8	38,9	183,0	» »
* $\overline{\overline{c}}$	523	2,5	4,0	40,7	209,6	» »
$\overline{\overline{cis}}$	554	2,64	3,8	42,8	209,4	Kreistafel (4 Sectoren).
$\overline{\overline{f}}$	698	2,75	3,6	36,7	254,6	Quadratische Tafel
* $\overline{\overline{gis}}$	830	3,12	3,2	40,0	265,2	» »
* d^3	1175	3,85	2,6	42,8	290,0	» »
e^3	1318	4,0	2,5	41,4	328,1	» »
"	"	3,9	2,6	38,3	341,6	Kreistafel (6 Sectoren)
* h^3	1975	4,63	2,15	36,9	426,6	Quadratische Tafel
d^4	2349	4,7	2,13	31,9	500,8	Kreistafel (8 Sectoren)
g^4	3136	5,75	1,74	35,8	545,6	Quadratische Tafel
a^4	3520	5,85	1,71	33,0	603,0	Kreistafel (10 Sectoren)
d^5	4698	6,5	1,54	31,4	703,6	» (12 Sectoren)
$fis^5+\ldots$	5920	6,8	1,47	26,6	870,4	» (14 Sectoren)
			Mittel	36,88		

Aus der Tabelle *B* folgt also, daſs für atmosphärische Luft in dieser Ausdehnung bei transversalen Schwingungen die Formel

$$N = \frac{c}{36{,}88\, b^2}$$

gültig ist, wenn *c* die specifische Schallgeschwindigkeit bezeichnet, und *b* wie *c* in Millimetern ausgedrückt werden. Ferner geht aus den Tafeln *A* und *B* hervor, daſs die Constante *a* für Flüssigkeiten mit den Schwingungszahlen abnimmt, bei Luft hingegen zunimmt. Ferner geht daraus hervor, daſs bei beiden Aggregatzuständen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit *v* mit den Schwingungszahlen zunimmt und zwar proportional den Quadratwurzeln aus denselben, während die Wellenbreite den Quadratwurzeln derselben umgekehrt proportional wächst. Aus den Relationen

$$v = Nb, \quad Nb^2 = ac$$

folgt nämlich

$$v = \sqrt{acN} = \frac{ac}{b}, \quad b = \sqrt{\frac{ac}{N}}.$$

Hieraus erklärt sich nun auch leicht die Wanderung der Wellen bei zwei unharmonischen Tönen. Wegen der geringeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit der breiteren Wellen tieferer Töne ist die Wanderung gegen den tieferen Ton gerichtet. Sind *V* und *v* die Geschwindigkeit zweier Wellen, *N* und *n* ihre Schwingungszahlen, *B* und *b* ihre Breiten, so ist die Gröſse der Wanderung

$$w = \frac{V - v}{2} = \frac{NB - nb}{2} = \sqrt{ac}\,\frac{\sqrt{N} - \sqrt{n}}{2} = ac\,\frac{b - B}{bB}.$$

Beispielsweise ist für $N = 220$ die Geschwindigkeit $V = 52^{cm},8$, für $n = 261$ die Geschwindigkeit $v = 55^{cm},6$. Man findet mit der Beobachtung übereinstimmend $w = -1^{cm},4$. Bei den übrigen Flüssigkeiten, mit Ausnahme der Salzlösungen, ist diese Wanderung langsamer. Es liegt auſser allem Zweifel, daſs man an elastischen Flüssigkeiten ähnliche Beobachtungen wird machen können. Man erkennt nämlich das Wandern der Wellen schon bei unreinen Tönen der Platten.

Nachschrift.

Die oben von mir aufgestellte Ansicht von dem Bestande der Wellen und Häufchen bei den »Kräuselungen« der Flüssigkeiten wurde mir noch durch einen anderen Versuch zur unzweifelhaften Gewifsheit. Da die auf ruhenden Flüssigkeiten fortschreitenden Wellen, welche auf einer tönenden Platte oder mittelst einer Stimmgabel erregt worden, eine so aufserordentliche Geschwindigkeit haben, dafs sie ohne Interferenzen keinen bleibenden Eindruck auf die Netzhaut machen, so versuchte ich die Wellen auf einem Flüssigkeitsstrahl zu erregen. Diefs gelang mir vollkommen. Ich nahm ein Ausflufsgefäfs und bestimmte durch Rechnung und Controlversuche die Geschwindigkeit des horizontal ausfliefsenden Wasserstrahles. Berührte ich nun die Oberfläche des Strahles mit einem feinen Object, z. B. mit einer Stecknadel, so bildete sich jedesmal vor demselben ein einfaches Wellensystem, welches relativ zur bewegten Flüssigkeit als fortschreitend angesehen werden konnte, aber wegen seiner dem Strahle entgegengerichteten gleichen Geschwindigkeit als stehend erschien. Man kann übrigens diese Wellen deutlich wahrnehmen, wenn man Wasser aus einem Gefäfs gegen eine vertikale Wand fliefsen läfst, nur dafs hier keine Messungen über das Verhältnifs der Wellenbreite zur Geschwindigkeit derselben möglich sind. Hier ist nun offenbar die Entfernung zweier Rippen gleich *einer* Wellenbreite. Die Wellenbreite fand ich nun für alle Geschwindigkeiten des Flüssigkeitsstrahles genau in derselben Beziehung zur Geschwindigkeit stehend wie die von mir bei schwingenden Platten und Stimmgabeln gefundene. Die Feinheit der Rippungen ist bei diesen Versuchen genau die doppelte von der der früheren Beobachtungen, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieselbe ist. Für den blofsen Versuch ist es zweckmäfsig eine Ausflufsgeschwindigkeit zu wählen, welche nicht 150^{cm} übersteigt, da sich dann schon 20 bis 25 Rippen auf 1^{cm} zeigen. Ist beispielsweise die Ausflufsgeschwindigkeit $v = 72^{cm}$, so bilden sich

sechs Wellen auf 1^{cm}. Rücksichtlich der Versuche mit einer Glastafel oder Stimmgabel entsprechen diese Wellen dem Tone $\bar{a}$.

Hieraus geht nun unzweifelhaft hervor, dafs die geradlinigen Wellensysteme der auf Glastafeln vibrirenden Flüssigkeitsschicht durch Interferenz zweier einander entgegen gerichteter Wellensysteme, die Kräuselungen (Häufchen) aber durch Interferenz zweier solcher sich senkrecht durchschneidender doppelter Wellensysteme entstehen, so dafs also jede Rippe und jedes Häufchen nicht erst im Verlaufe *zweier* ganzen Schwingungen, sondern bei jeder einzelnen wieder erscheint. Man wird sich durch directe Beobachtung hiervon leicht überzeugen können, wenn man sich der Beobachtungsmethode von Magnus [1]) bedient.

Möglicherweise steht die Tropfenbildung in runden langsam fliefsenden Flüssigkeitsstrahlen mit diesen Schwingungen im Zusammenhange; da man bei dieser Erscheinung ebenfalls leise Töne wahrnimmt.

IV. *Ueber die Compensation eines optischen Gangunterschiedes; von J. L. Sirks.*

(Schlufs des im vorigen Bande S. 635 abgebrochenen Aufsatzes.)

Es folge jetzt eine kurze Besprechung der Circularpolarisation. Für den Bergkrystall findet man pro Mllm. die nachfolgenden Drehungen angegeben:

B	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	37	*G*
15°,30	17,24	21,67	27,46	(28,43)	32,50	(40,57)	42,20

wobei die Werthe für *b* und 37 aus den bekannten für *E*, *F*, *G* interpolirt sind. Für unseren Zweck ist es aber bequemer hier nicht die Drehungen selbst zu betrachten, son-

1) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 1.

dern den Gangunterschied, der zwischen den zwei entgegengesetzt rotirenden Wellensystemen erzeugt wird; ich setze deswegen $180^0 = 1\lambda$, und erhalte somit pro. Mllm.

	B	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	37	*G*
$V =$	0,0850	0,0958	0,1204	0,1526	0,1580	0,1806	0,2254	0,2344

Nun kann aber bekanntlich ein künstlicher Rotator hergestellt werden, indem irgend eine doppelt-brechende Platte zwischen zwei gekreuzten $\frac{\lambda}{4}$-Platten [1]) eingeschaltet wird in solcher Lage, dafs die Schwingungsebenen der eingeschlossenen Platte mit denen der $\frac{\lambda}{4}$-Platten Winkel von 45^0 machen.

Man hat es dabei in seiner Gewalt, indem man diese Winkel nach links oder nach rechts mifst, eine beliebig drehende Combination zu erzielen. Jeder λ Gangunterschied in der Platte giebt dann wiederum eine Drehung von 180^0. Es wurde nun im Polarisationsapparat ein solcher Rotator mit einer Quarzplatte von entgegengesetzter Rotation verbunden. Der doppeltbrechende Krystall war ein dünner Gypskeil, in welchem sich farbige Fransen sehr scharf begränzt zeigten; für gewisse Dicken der Quarzplatte hatten diese centrale, sey es schwarze, sey es weifse Fransen, deren Stellung an einer auf den Keil eingeschriebenen Scale unmittelbar angab, wie grofs der Gangunterschied V_D im Gypse an der Compensationsstelle war; für andere Dicken der Quarzplatten war dagegen kein centraler Streifen aufzuweisen. So war z. B.

Quarz		Gyps	Comp. Farbe
Dicke	V'_D	V_D	annähernd.
25,7 Mllm.	$3,1\lambda$	$6,2\lambda$	schwarz
12,3	1,5	3,1	weifs
3,7	0,44	1,0	weifs.

1) Eine $\frac{\lambda}{4}$ Glimmerplatte, wenigstens der von mir hiebei gebrauchten Glimmerart, hat einen Gangunterschied von $0,21\lambda_B$, $0,25\lambda_D$, $0,38\lambda_{37}$. Eine annähernd achromatische Combination erhält man, falls eine Glimmerplatte von $2\frac{3}{4}\lambda_D$ mit einer Gypsplatte von $2\frac{1}{2}\lambda_D$ kreuzweise verbunden wird: dann bleibt $0,23\lambda_B$, $0,25\lambda_D$, $0,23\lambda_{37}$.

Das Achromatisationsgesetz wird auch hier vollkommen bestätigt: ein Quarz von 25,7 Mllm. giebt nach obiger Tabelle berechnet:

	B	C	D	b	F	37
$V' =$	2,2	2,5	3,1	4,1	4,6	5,8;

für den Gyps von $V = 6{,}2\,\lambda_D$ berechnet sich:

$V =$	5,2	5,5	6,2	7,1	7,6	8,6

und es bleibt am Ende

$V - V' =$	3,0	3,0	3,1	3,0	3,0	2,8

also fast überall 3λ.

Beim Quarz von 12,3 Mllm. ist

$V' =$	1,05	1,18	1,48	1,94	2,22	2,77
$V =$	2,61	2,75	3,10	3,56	3,82	4,28
$V - V' =$	1,56	1,57	1,62	1,62	1,60	1,51;

wir erhalten somit überall etwas mehr als $1{,}5\,\lambda$ Gangunterschied, d. h. ungefähr 270° Drehung: daher die resultirende Farbe weifs ist. Im Mittel ist das Verhältnifs $K = \frac{V'_D}{V_D} = \frac{5{,}04}{10{,}3} = 0{,}49$; dafs wirklich die Dispersion der Rotation im Quarze etwas mehr als doppelt die des Gypses ist, wird auch folgenderweise klar: die Aequivalentreihe ist hier:

$$y' = 0{,}706 \quad 0{,}795 \quad 1{,}0 \quad 1{,}312 \quad 1{,}500 \quad 1{,}872,$$

die Dispersion P', wie oben berechnet $= \frac{y'_F + y'_b - y'_D - y_c}{0{,}5409} = 2{,}256$ [1]); die des Gypses war $P = 1{,}098$; hieraus folgt $K = \frac{P}{P'} = \frac{1{,}098}{2{,}256} = 0{,}487$ was mit obigem Resultate der Erfahrung genügend stimmt. Ferner berechnet man leicht, dafs auf diese Weise mittelst Gypsplatten eine vollständige

1) Die Dispersionszahl 2,256 erklärt das paradoxe Verhältnifs $\frac{12}{5{,}6}$, das Hr. Billet (Opt. Phys. II. S. 242 fg.) zwischen zwei einander scheinbar compensirenden Gangunterschieden fand, und dessen Erklärung er (S. 245) zwar in der Dispersion gesucht, jedoch nicht der Berechnung unterzogen hat.

Compensation möglich ist bei Quarzplatten von $4\frac{1}{6}$, $8\frac{1}{3}$, $12\frac{1}{2}$, $16\frac{2}{3}$ usw. Mllm., und zwar abwechselnd weifs und schwarz. Für zwischenliegende Werthe ist sie weniger vollständig, und am wenigsten für solche Dicken, die in der Mitte zwischen den gegebenen liegen, d. h. $2\frac{1}{12}$, $6\frac{1}{4}$, $10\frac{5}{12}$ usw.

Die Saccharimetrie und verwandte Messungen ausführlich zu besprechen, mufs ich unterlassen: es bedürfte dazu einer Reihe von Experimenten an möglichst langen Flüssigkeitssäulen angestellt; zwar stehen einige Messungen von Andern an Terpenthinöl, Citronensäure, Kampher- und Zuckerlösungen vorgenommen zu Gebot, aber die dabei erhaltenen Zahlen können nicht ohne weiteres mit genügender Gewifsheit auf andere Exemplare der genannten Stoffe angewendet werden; es thäte Noth Rotations- und Compensationsmessungen an einer selbigen Flüssigkeitssäule auszuführen. Ich begnüge mich daher Einiges aufzustellen, das aus unserem Principe folgt.

Eine Bergkrystallplatte von 33,22 Mllm. giebt eine Drehung von

C	*D*	*E*	*F*
572°	720°	912°	1080°;

für eine Säule Citronensäure von 1300 Mllm. findet man den Angaben des Hrn. Wiedemann zufolge

493°	630°	822°	1000°.

Werden beide Mittel antagonistisch zusammengestellt, so bleibt

79°	90°	90°	80°

oder in Wellenlängen

0,44	0,5	0,5	0,44;

die Combination müfste also (wie früher, bei gekreuztem Oc. Nikol) ein ziemlich gutes Weifs geben. Das Verhältnifs der Drehung ist jedoch $\frac{720}{630} = 1\frac{1}{7}$.

Die Dispersion der Zuckerlösungen verträgt sich bekanntlich sehr gut mit derjenigen des Bergkrystalls. Hr. Stefan fand für das moleculare Drehungsvermögen pro 100 Mllm. unter andern:

B	*C*	*D*	*b*	*F*
47°,56	52,70	66,41	87,88	101,18,

mithin wird die Aequivalentreihe

0,7162 0,7936 1 1,3233 1,5236,

daher die Dispersion $P' = \frac{1,0533}{0,4509} = 2,336$; beim Quarze war $P' = 2,256$: das Verhältnifs $\frac{2,336}{2,256} = 1,036$ aber mufs überall eingehalten werden, wo man sich bemüht mittelst des Soleil'schen Compensators das durch eine Zuckerlösung gegangene Licht möglichst farblos zu compensiren; daher müssen auf diese Weise angestellte Beobachtungen die Drehung im Zucker immer um $3\frac{1}{2}$ Proc. zu grofs angeben.

Wird ein Saccharimeter mit Soleil'schem Doppelquarz gebraucht, so ist das Sachverhältnifs mehr complicirt. Der Charakter der *teinte de passage* ist wohl dieser, dafs sie die Strahlen von mittlerer Wellenlänge eingebüfst hat, während zwischen den Intensitäten der rothen und blauen Partie ein gewisses Verhältnifs besteht, welches nicht geändert werden kann, ohne dafs damit zugleich die Farbe beträchtlich wechselt. Für eine Doppelplatte von 7,267 Mllm. findet man die Drehungen

B	*C*	*D*	*b*	*F*
± 111°,2	125°,3	157,5	206,6	236°,2,

also ein Minimum zwischen *D* und *b*, zwei Maxima in den Gegenden von *A* und $\frac{G+F}{2}$. Es gebe nun eine in den Apparat eingeschaltete Zuckerlösung

35°,8 39,7 50,0 66,2 76,2

Drehung rechts; der Compensator werde so gestellt, dafs damit eine Drehung links von 50° für *D* erwirkt wird, also im Quarz

— 35°,3 — 39,7 — 50,0 — 65,6 — 75,0;

bleibt

+ 0°,5 0 0 + 0,6 + 1,2.

Welchen Einflufs hat diefs nun auf die *teinte de passage*? In der linksdrehenden Hälfte kommt jetzt für *B* — 110°,7

anstatt $-111^\circ,2$, für F $-235^\circ,0$ statt $-236^\circ,2$, d. h. die rothe Partie wird heller, die blaue dunkler; in der rechtsdrehenden Hälfte dagegen kommt $+111^\circ,7$ und $+237^\circ,4$ und das Blau gewinnt an Intensität, während das Roth verliert; die linke Halbplatte mufs daher eine etwas röthlichere, die rechte eine etwas bläulichere *teinte* annehmen, und die Compensation zeigt sich unvollkommen. Sobald aber die bewegliche Compensatorplatte soweit verschoben wird, dafs die Drehung im Quarz

$-35^\circ,8$ 40,3 50,8 66,6 $76^\circ,2$

erreicht, bleibt

0° $-0,6$ $-0,8$ $-0,4$ 0;

die Drehung ändert sich dann in der Doppelplatte für B und F gar nicht, während die mittlere Partie des Spectrums im resultirenden Lichte ihre geringe Intensität behält. Der constante Fehler der Messung wäre hiernach ungefähr $1\frac{1}{2}$ Proc.; jedoch gestehe ich gern, dafs die gegebenen Zahlen experimentell fester begründet werden müssen, bevor der Werth dieses Fehlers einigermafsen mit Gewifsheit angegeben werden kann. Wendet man die von Hrn. Arndtsen (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1858) gefundenen Drehungszahlen an, so kommt schon ein etwas anderes Resultat.

Der Verlauf der Dispersion bei einigen der oben besprochenen Stoffe (Rot. Quarz, Salpeter, Arragonit, Gyps, Borax, Bleicarbonat ist auf Taf. VI Fig. 1 graphisch dargestellt mittelst der früher aus den Beobachtungen berechneten Aequivalentzahlen y' als Ordinaten. Die Vertheilung der Fraunhofer'schen Linien ist von derjenigen im gewöhnlichen Spectrum verschieden: die Abscissen sind nämlich ebenfalls den Zahlen y (im luftleeren Raum) proportional, wobei es mir jedoch bequemer schien, den Maafsstab doppelt so grofs zu nehmen. Die Dispersion im luftleeren Raum (Luft) ist daher vorgestellt durch eine Gerade die einen Winkel $\varphi_0 = \text{Arctg}\,\frac{1}{2}$ mit der X-Axe macht. Aus der Natur der Function y läfst sich nun leicht Folgendes

ableiten: wird sie für einen gewissen Körper durch eine gerade Linie dargestellt, die einen Winkel φ mit der X-Axe bildet, so ist für diesen Körper die Dispersionszahl in obigem Sinne $P' = \frac{\mathrm{tg}\,\varphi}{\mathrm{tg}\,\varphi_0} = 2\,\mathrm{tg}\,\varphi$. Diefs ist u. a. sehr nahe der Fall beim Gyps, schwefelsauren Zink, Quarz (parallel der Axe) und Bittersalz, von welchen der Deutlichkeit wegen nur ersterer dargestellt ist. Ist die Linie nicht gerade, so ändert sich der Quotient $\frac{\mathrm{tg}\,\varphi}{\mathrm{tg}\,\varphi_0}$ fortwährend: die oben empirisch gefundenen Zahlen P' stellen dann den Quotient $\frac{\frac{\partial y}{\partial x}}{\mathrm{tg}\,\varphi_0}$ dar an einer Stelle, die in jeder Curve durch ein Kreuzchen bezeichnet ist. Das Verhältnifs $K = \frac{V_1}{V_2}$ endlich, das zur Geltung kommt wo zwei Stoffe sich compensiren sollen, ist $= \frac{P_2}{P_1} = \frac{\mathrm{tg}\,\varphi_2}{\mathrm{tg}\,\varphi_1}$.

Am Genausten ist es mir gelungen das Compensationsgesetz bei nachstehendem Experimente zu verfolgen. Es handelt sich darum, Newton'sche Ringe höherer Ordnung, auf bekannte Weise zwischen Glasplatten erzeugt, mittelst der Doppelbrechung des Gypses sichtbar zu machen; als zweckmäfsig hat sich mir dabei eine Modification des Nörremberg'schen Polarisationsapparates bewährt, die auf Taf. VI Fig. 2 schematisch in $\frac{3}{5}$ ihrer Gröfse abgebildet ist, und wohl keine ausführliche Beschreibung erheischt. Auf der ebenen Basis ist eine dunkelblaue Gastafel befestigt, auf welche weiter die Newton'schen Platten gelegt werden. Die zwei dünnen ebenen, unter dem Polarisationswinkel befestigten Glasplättchen A werfen das von einer etwas höher, möglichst nahe gestellten Lampe herkommende Licht vertikal nach unten. An den Gränzen der dünnen Luftschicht wird ein Theil dieses Lichts nach oben zurückgeworfen, wobei dann der fragliche Gangunterschied entsteht. Das die Unterseite der unteren Platte erreichende Licht

wird gröfstentheils absorbirt, indem man auf der blauen Glasplatte einen Tropfen Wasser oder Oel sich ausbreiten läfst. Das zweimal reflectirte, noch immer polarisirte Licht würde nun ein in *B* befindliches Auge erreichen, falls es nicht zurückgehalten würde in einem daselbst aufgestellten Hartnack'schen Prisma, dessen Polarisationsebene zu derjenigen des Lichtes senkrecht ist. Eine Linse *C*, deren Brennpunkte sich ungefähr in *B* und *D* befinden, ist eingefügt, damit das Feld möglichst grofs, und ganz von polarisirtem Lichte erfüllt sey. Auf das durchbohrte Tischchen werden die Gypsplatten immer so gelegt, dafs ihre Schwingungsebenen mit der Polarisationsebene des Lichtes Winkel von 45° machen.

Anstatt des Newton'schen Farbenglases nimmt man nun anfangs zwei Streifen aus einem guten Spiegelglase geschnitten von etwa 15 Centim. Länge; diese werden dergestalt auf einander befestigt, dafs sie sich am einen Ende genau berühren, am anderen durch einen Zwischenraum von etwa 0,01 Mllm. getrennt sind. Wird nun dieses System in *D* niedergelegt, und der Zerleger einstweilen weggenommen, so ist es, wenn man anstatt der Lampe eine Kochsalzflamme aufstellt, sehr leicht, mittelst der schwarzen Interferenzlinien auf der oberen Platte die Stellen 0, 1, 2, 3 usw. zu notiren wo der doppelte Zwischenraum *N* 0, 1, 2, 3 ..., der Gangunterschied V' also $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$ ... λ_D beträgt. Der Abstand der Streifen, deren sich etwa 35 zeigen werden, mufs hier ungefähr 4,5 Mllm. betragen. Nun setze ich statt der Natriumflamme wiederum die Lampe hin; desgleichen wird der Zerleger wieder eingesetzt; natürlich ist das Sehfeld dunkel; sobald aber eine Gypsplatte z. B. von $V_D = 20\lambda$ eingeschaltet wird, erblickt man an der Stelle 22, wo $V' = 22\frac{1}{2}\lambda_D$ gefunden ist, eine centrale weifse Interferenzlinie, beiderseits von farbigen Banden begleitet, die augenscheinlich mit den gewöhnlichen Newton'schen Fransen bei durchgelassenem Lichte übereinstimmen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, jedoch an andern Stellen, mit Gypsplatten von 9 bis 11, 19 bis 21, 29 bis $32\lambda^D$; dagegen erhält

man mit Platten von 14 bis 16, 24 bis 26 λ_D Gangunterschied an den Stellen $15\frac{1}{2}$ bis $17\frac{1}{2}$, $26\frac{1}{2}$ bis $28\frac{1}{2}$ Fransen wie die Newton'schen im reflectirten Lichte, also mit schwarzem Mittelstreifen.

Weiter zu gehen erlaubt die Kürze der Glasstreifen nicht; sie länger zu nehmen ist wegen einer möglichen Biegung, die sich hier sogleich fühlbar machen würde, nicht räthlich. Man stelle sich defshalb ein anderes Paar zusammen, wobei der Abstand an den Enden etwas weniger als 0,01 und 0,02 betragen mag. Die Natriumflamme giebt wieder die Stellen an, wo der doppelte Zwischenraum genau ganze Wellenlängen beträgt, während die Rangnummer dieser Stellen mittelst der dicksten der früher gebrauchten Gypsplatten bestimmt werden kann. So kann man sehr weit fortschreiten, ohne dafs die Reinheit der entstehenden Farben beeinträchtigt wird. Man findet dann z. B. bei Gypsplatten von

$$V_D = 41,\ 51,\ 61\tfrac{1}{2},\ 71\tfrac{1}{2},\ 82\ \ .\ .\ 164\ \ .\ .\ 195,205$$

weifse Compensation an den Stellen, wo

$$N_D = 45,\ 56,\ 67\tfrac{1}{2},\ 78\tfrac{1}{2},\ 90\ \ .\ .\ 180\ \ .\ .\ 214,225;$$

dagegen mit Platten von

$$V_D = 46,\ 56,\ 66\tfrac{1}{2},\ 76\tfrac{1}{2},\ 87\ \ .\ .\ 169\ \ .\ .\ 200,210$$

schwarze Compensation an denjenigen Stellen, wo

$$N_D = 50\tfrac{1}{2},\ 61\tfrac{1}{2},\ 73,\ 84,\ 95\tfrac{1}{2}\ \ .\ .\ 185\tfrac{1}{2}\ \ .\ .\ 209\tfrac{1}{2},230\tfrac{1}{2},$$

kurz, das Verhältnifs $K = \frac{N_D}{V_D}$ ist 1,0977; die Periode der vollkommenen Compensation beträgt bei N im Mittel 11,24, bei V 10,24 λ_D. Die Zahl 1,098 aber ist eben diejenige, die früher als Dispersionszahl des Gypses angenommen ist.

Es folgt jetzt die Erklärung der Erscheinung. Für die Stelle 22, die mittelst Gyps 20 λ_D compensirt wurde, findet man mittelst der Zahlen y für Luft:

	A	B	C	D	b	F	37	H_1
$N =$	17,0	18,9	19,8	22	25,0	26,7	29,6	32,7

Hierbei addirt sich für alle Farben die halbe Welle der einen Reflexion; so kommt

$V' = 17{,}5 \quad 19{,}4 \quad 20{,}3 \quad 22{,}5 \quad 25{,}5 \quad 27{,}2 \quad 30{,}1 \quad 33{,}2$

Die Gypsplatte zerlegt jeden der beiden Strahlen in zwei Schwingungen mit einem neuen Gangunterschiede

$V = 15{,}1 \quad 16{,}9 \quad 17{,}8 \quad 20{,}0 \quad 23{,}0 \quad 24{,}7 \quad 27{,}7 \quad 30{,}9.$

Wir erhalten somit vier Schwingungen, deren Phasen relativ berechnet werden können durch:

I	0	0	0	0	0	0	0	0
II	17,5	19,4	20,3	22,5	25,5	27,2	30,1	33,2
III	15,1	16,9	17,8	20,0	23,0	24,7	27,7	30,9
IV	32,6	36,3	38,1	42,5	48,5	51,9	57,8	64,1

I und IV schwingen in zu einander senkrechten Ebenen, und werden im Zerleger vereinigt, können aber keine Färbung bewirken, weil ihr Gangunterschied im Spectrum von 32,6 bis 64,1 wächst: sie liefern ein weifses Licht dafs die Farben der Erscheinung nur einigermaafsen verschleiert. II und III dagegen, deren Polarisationsebenen ebenfalls senkrecht zu einander sind, haben fast für das ganze Spectrum einen Gangunterschied von genau $2\frac{1}{2}\lambda$: das resultirende Licht mufs also dasselbe seyn, als ob zwischen gekreuzten Zerleger und Polarisator eine doppeltbrechende Platte gehalten würde, die für sich einen allgemeinen Gangunterschied von $2\frac{1}{2}\lambda$ erzeugt, d. h. *weifs*.

Wir brauchen nun weiter nicht für jeden Fall diese ganze Rechnung durchzumachen: wir können nämlich daraus folgende Regel entnehmen: Es werde das für jede Richtung geltende V von N subtrahirt; wenn die Reste für den gröfseren mittleren Theil des Spectrums eine ganze Zahl λ beträgt, erhält man *weifses* Licht im Maximum der Intensität; dagegen verschwindet das Licht, d. h. man erhält einen *schwarzen* Streifen, sobald die Reste $(n + \frac{1}{2})\lambda$ betragen.

Ich zeige nun noch, dafs die farbigen Streifen links und rechts von der centralen Stelle 22 bei diesem Gypse 20

einander gleich sind: z. B. an den Stellen 20 und 24. An ersterer Stelle ist

	A	B	C	D	b	F	37	H_1
$N'=$	15,5	17,2	18,0	20,0	22,7	24,3	26,9	29,7

V hat denselben Werth wie oben; mithin ist

$N'-V=$	0,4	0,3	0,2	0	$-0,3$	$-0,4$	$-0,7$	$-1,2$

An der anderen Stelle

$N''=$	18,5	20,6	21,6	24,0	27,3	29,1	32,3	35,6
$N''-V=$	3,4	3,7	3,8	4,0	4,3	4,4	4,7	4,7

oder, wenn man von allen $N''-V$ 4λ subtrahirt

$N''-V=$	$-0,6$	$-0,3$	$-0,2$	0	$+0,3$	$+0,4$	$+0,7$	$+0,7$

$N'-V$ und $N''-V$ sind also über die ganze Strecke $B-37$ gleich, denn positive und negative Gangunterschiede haben hier die gleiche Bedeutung. Eine weitere Untersuchung würde zeigen, dafs die an beiden Stellen entstehende Farbe das Blafsgelb einer Gypsplatte von 0,116 Mllm. zwischen parallelen Turmalinen ist. Auf gleicher Weise berechnet sich $N-V$ für jede beliebige Stelle.

Wie oben gesagt wurde, gelingt die Compensation noch recht gut mit Gypsplatten von über $200\lambda_D$ oder 13 Mllm. Dicke; dabei ist z. B.

$N=$	173,8	193,0	202,1	225,0	255,7	272,7	302,4	334,0
$V=$	154,6	137,0	182,1	205,0	235,7	253,0	283,4	316,5
$N-V=$	19,2	20,0	20,0	20,0	20,0	19,7	19,0	17,5

Die Compensation ist hier noch so vollkommen, dafs man die centrale weifse Franse sogleich erkennt. Bei Luftlamellen, für welche $N<7$ oder 8, gelingt sie nicht: bei diesen können nämlich die Schwingungen I und IV nicht aufser Betracht gelassen werden: daher man bei so dünnen Schichten sonderbar gefärbte Streifen meist ohne centrale Franse bemerkt, deren Farbe ich jedoch für jetzt nicht genauer untersuche. Für solche Strahlen von $N=7\frac{1}{2}$ bis $9\frac{1}{2}$, 13 bis 15, 18 bis $20\frac{1}{2}$ ...., im Allgemeinen wo $N=(n\pm\frac{1}{4})$ 11,24, ist zwar die achromatische Compensation möglich,

aber das resultirende Weifs hat, weil $N - V$ in der Mitte des Spectrums $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}\lambda$ beträgt, nur geringe Intensität: man sieht an der Compensationsstelle eine graue Linie zwischen einer annähernd weifsen und einer fast schwarzen Franse.

Die hier besprochene Compensation bietet ein treffliches Mittel dar, um den Abstand zweier Glasplatten zu messen von 0,001 bis 0,07 Mllm., und wahrscheinlich mehr. Man suche nur eine Combination von Gypsplatten zu finden, die an der zu messenden Stelle eine weifse oder schwarze centrale Franse hervorruft: zum V_D dieser Gypsplatten addire man ungefähr $\frac{4}{41}$ und zwar so, dafs man für dieses Addendum die nächstbeikommende $\left\{\begin{matrix}\text{ganze}\\ \text{halbe}\end{matrix}\right\}$ Zahl nimmt, nachdem die besagte Franse $\left\{\begin{matrix}\text{weifs}\\ \text{schwarz}\end{matrix}\right\}$ ist. So addirt man z. B. zu $V_D = 203{,}3$ (weifs) nicht 19,8 sondern 20,0 und erhält somit $N = 223{,}3$, mithin die Dicke $= \frac{223{,}3}{2}\lambda_D = 0{,}06582$ Mllm. Wendet man nach dieser Messung, um gröfsere Genauigkeit zu erzielen, noch die Natriumflamme an, so kann man N mittelst den zwei benachbarten schwarzen Streifen leicht bis auf $0{,}1\,\lambda_D$ abschätzen, so dafs der Fehler der Messung nicht leicht gröfser als $\frac{1}{15}\lambda$ d. h. etwa 0,00004 Mllm. seyn kann. Wären die Glasplatten vollkommen eben und parallel, sodafs bei vertikaler Beleuchtung keine Interferenzlinien sich zeigten, was wohl nie der Fall ist, so müfste man die Messung mittelst eines Gypskeils vornehmen.

Auf gleiche Weise kann mit unserem Apparate nicht nur der Abstand zweier Glasplatten, sondern auch in vielen Fällen die Dicke einer dünnen zwischen Glasplatten eingeschlossenen Wasser-, Schwefel-, Phosphorschicht, oder auch eines Glimmer- oder Gypsblättchen usw. bestimmt werden. Nur mufs für jeden Fall K experimentell oder aus den bekannten Brechungsconstanten bestimmt werden. Desgleichen wird man bei der Bestimmung der Wärmeausdehnung der Krystalle mittelst Interferenzerscheinungen der mühsamen

Zählung der entstehenden Ringe überhoben seyn, indem man bei jeder Temperatur den Abstand der Platten unmittelbar bestimmt. Es sollten nur, weil die Doppelbrechung des Bergkrystalls sich mit der Temperatur viel weniger ändert als die des Gypses, die Gypsplatten im Apparate durch Quarzplatten parallel der Axe ersetzt werden, darunter eine von veränderlicher Dicke, aus zwei Prismen zusammengesetzt, um ein wahres *Leptometer*, einen Messer von dünnen Schichten darzustellen.

Es liefse sich die Zahl der hieher gehörigen Erscheinungen beträchtlich vermehren. Der Gangunterschied, der im letzten Falle durch Reflexion an den Gränzebenen einer dünnen Schicht entstand, möge erzeugt seyn an Fresnelschen Spiegeln oder am Biprisma, mittelst Billet's *demi-lentilles* oder bei Diffractionsversuchen, wenn nur das Licht vor- oder nachher polarisirt ist, wird doch die Gypsplatte mit Zerleger immer eine mehr oder weniger vollkommene Compensation hervorrufen. Desgleichen wo im Jamin'schen Apparate das eine Lichtbündel eine Verzögerung erlitten hat; das Licht wird hier an den Platten selbst schon genügend polarisirt, so dafs man im austretenden Bündel unmittelbar mit Gypsplatte und Zerleger die Dispersion im erlittenen Gangunterschiede messen kann; den Gangunterschied selbst findet man hier ebensowenig wie mit den eigentlichen sogenannten Compensatoren. Eine dünne Kronglasplatte z. B. in den Weg des einen Lichtbündels gesetzt, giebt eine von $n-1$ abhängende Dispersion $P' = 1{,}057$, die mit dem P des Gypses 2,098 verglichen, den Coëfficient $K = 1{,}04$ macht; für eine gewisse Flintglassorte wäre $P' = 1{,}128$ und $K = 0{,}97$. Werden Newton'schen Ringe sichtbar gemacht, indem man die Hälfte der Pupille mit einem Glimmerblättchen verdeckt, so finde ich für eine gewisse Glimmerart mittelst der hier geltenden Aequivalentzahlen $y' = \frac{V_N}{V_D} = \frac{n_N - 1}{n_D - 1} \cdot \frac{\lambda_D}{\lambda_N}$ die Dispersion $P' = 1{,}06$; daher wird ein Blättchen von 0,09825 Mllm. (für $n_D = 1{,}600$) nicht

den 100., sondern den 106. Ring sichtbar machen, obgleich es selbst ein $V'_D = 100\lambda_D$ erzeugt; für ein Quarzplättchen hätte P' wiederum einen etwas verschiedenen Werth. Kurz, man hat nur zu beachten, auf welche Weise die Gangunterschiede entstehen, d. h. von welcher Function von n die y' abhängig gesetzt werden müssen, und kann dann aus den bekannten Werthen von n die Zahlen y'_C bis y'_F, und daraus, wie oben gezeigt wurde, für jeden Fall P' berechnen. Der Quotient $\frac{P_1}{P_2}$ giebt dann den Compensationscoëfficient. Einen merkwürdigen Fall, der zu den Interferenzerscheinungen an dicken Platten gehört, wo eine selbe Glassorte zugleich zwei sehr verschiedene P verursacht, weil die einander compensirenden Gangunterschiede auf verschiedenem Wege entstehen, behalte ich mir zu einer späteren Besprechung vor.

Das Resultat meiner Untersuchung ist für die Praxis vorzugsweise negativ: *es ist nie erlaubt aus einem Compensationsexperimente ohne weiteres auf die Gröfse eines Gangunterschiedes zu schliefsen*; hängen beide V unmittelbar von n ab, so beträgt der Fehler jedoch nur wenige Procente; für Functionen von $n - 1$ wird er schon gröfser; wo aber V von gewissen complicirten Functionen von n oder gar von $n_o - n_e$ abhängt, wächst der Fehler im Allgemeinen sehr. Selbst das Bestimmen des Zeichens einer doppeltbrechenden Platte mittelst der Farbenerscheinungen bei der Kreuzung mit einer zweiten Platte kann ein der Wahrheit entgegensetztes Resultat geben. Ist hingegen V'_D bekannt, und zugleich das V_D einer compensirenden Platte experimentell gefunden, so kann aus diesen zwei Zahlen eine Constante P' abgeleitet werden, die wenigstens annähernd als Maafs der Dispersion gelten mag.

Groningen, im Juli 1870.

V. *Ueber die Anziehung welche eine Magnetisirungsspirale auf einen beweglichen Eisenkern ausübt;*
von Dr. A. von Waltenhofen in Prag.

Alles, was bis jetzt über die Anziehung einer Magnetisirungsspirale auf einen weichen Eisenkern bekannt geworden ist, beschränkt sich auf die Ergebnisse einiger Versuche von Hankel und Dub, welche einerseits die Proportionalität dieser Anziehung mit dem Quadrate der magnetisirenden Kraft constatirt und anderseits die relative Lage von Stab und Spirale ermittelt haben, bei welcher diese Anziehung ein Maximum ist.

Versuche über die Stromstärke, welche erforderlich ist um bei vertikaler Stellung der Spirale einen weichen Eisenstab von bestimmtem Gewichte in derselben schwebend zu erhalten oder, was auf dasselbe hinaus kommt, über das Gewicht eines Eisenstabes, der bei solcher Lage der Spirale durch eine gegebene Stromstärke noch getragen werden kann — sind bisher nicht angestellt worden.

Es schien mir aber von grofsem Interesse zu seyn diese Beziehungen zu erforschen und insbesondere zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Stromstärken geändert werden müssen, um in der bezeichneten Weise mit einer und derselben Spirale nach und nach gleich lange Eisenstäbe von verschiedenem Gewichte zu heben.

In der That haben mich Versuche dieser Art zu sehr bemerkenswerthen Resultaten geführt, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden sollen.

Die Anordnung des Apparates war folgende.

Die untersuchte Magnetisirungsspirale war an einem dazu passend eingerichteten Stative in vertikaler Lage festgehalten und zur Verminderung der Reibung der eingeführten Stäbe, welche sich bei stattfindender Anziehung stets an die

Wand der Höhlung der Spirale anlegen, mit einem in dieselbe eingeschobenen Glasrohre versehen, damit sich die Stäbe soviel als möglich wie freischwebende verhielten. Unterhalb der so vorgerichteten Spirale befand sich eine weiche Unterlage in solcher Entfernung vom unteren Ende der Spirale, dafs die bei zu geringer Stromstärke von der Spirale losgelassenen Stäbe nicht ganz herausfallen, aber doch unter jene Stellung sinken konnten, welche der geringsten zum Tragen des Stabes erforderlichen Anziehung entspricht. Zur Regulirung des von einer zweielementigen Kohlenzinkkette gelieferten Stromes diente ein Rheostat, während die Messung der Stromintensität an einer Gaugain-schen Tangentenbussole geschah, die zur Vermeidung störender Einwirkungen von Seite der magnetisirenden Stäbe in beträchtlicher Entfernung von der Magnetisirungsspirale aufgestellt war. Endlich war noch ein Gyrotrop in die Leitung eingeschaltet, um mit jedem Stabe zwei Versuche bei entgegengesetzten Stromrichtungen machen zu können, aus deren Resultaten sodann das Mittel genommen wurde. Auf diese Art wurde zugleich der Einflufs des Erdmagnetismus, obgleich derselbe bei Versuchen dieser Art kaum von Belang seyn dürfte, eliminirt, — insofern nämlich die vom Erdmagnetismus inducirte Magnetisirung des Stabes mit der von der Magnetisirungsspirale herrührenden bei der einen Stromrichtung übereinstimmend und bei der anderen entgegengesetzt war.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Der untersuchte Stab wurde zunächst durch Anwendung einer entsprechenden Stromstärke gehoben und diese Stromstärke hierauf mittelst des Rheostaten allmählig so lange vermindert, bis man auf dem Punkte angelangt war, dafs eine sehr geringe weitere Widerstandsvermehrung eine zum Tragen des Stabes nicht mehr hinreichende Stromstärke bedingte. Der aus der Spirale gleitende Stab wurde sofort mit der Hand unterstützt und wieder in seine zuletzt eingenommene Stellung gehoben. Durch ein leichtes Auf- und Abbewegen der Hand, während gleichzeitig mittelst des

Rheostaten sehr langsam ein kleiner Widerstand ausgeschaltet wurde, konnte nunmehr leicht der Moment wahrgenommen werden, in welchem die Stromstärke den kleinsten zum Tragen des Stabes hinreichenden Betrag wieder erreicht hatte, welche Stromstärke dann an der Tangentenbussole sogleich abgelesen wurde.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dafs die Bestimmung dieser Stromstärke, wie ich mich vielfach überzeugt habe, einer grofsen Schärfe fähig ist, indem nach einander mit einem und demselben Stabe wiederholte Versuche bei sorgfältiger Ausführung stets sehr genau übereinstimmende Ablesungen an der Tangentenbussole ergeben haben.

Der beschriebene Versuch wurde sodann mit demselben Stabe bei entgegengesetzter Stromrichtung wiederholt.

Ich erhielt auf diese Art zwei Ablesungen an der Tangentenbussole, deren Mittelwerth im Folgenden durchwegs der Berechnung der kleinsten Stromstärke, welche zum Tragen des untersuchten Stabes erforderlich war, zu Grunde liegt, oder vielmehr des entsprechenden magnetischen Momentes x der Magnetisirungsspirale, wobei, sowie bei den angegebenen magnetischen Momenten y der untersuchten Stäbe, *eine Million von absoluten Einheiten* als Einheit angenommen worden ist.

Die zum Tragen der Stäbe erforderlichen Momente x der Spirale wurden nämlich mit den Momenten y der Stäbe verglichen, welche dieselben unter Einwirkung der gleichen Stromstärken in derselben Magnetisirungsspirale erlangt hätten, wenn sie ganz in die Spirale eingeschoben gewesen wären; nämlich so, dafs die Mitte der Spirale mit der Mitte des Stabes coïncidirte, wie es bei meinen elektromagnetischen Untersuchungen über die Müller'sche Formel stets der Fall war.

Diese Stabmagnetismen mufsten also vorerst ermittelt werden, wovon nun zunächst die Rede seyn soll.

Ich bediente mich zu diesem Zwecke meines in früheren Abhandlungen (z. B. »Ueber die Coërcitivkraft verschiedener Stahlsorten« im 121. Bande dieser Annalen) bereits mehr-

fach erwähnten magnetischen Meſsapparates, indem ich der Reihe nach die bei den später beschriebenen Tragkraftsversuchen benutzten Spiralen als Magnetisirungsspiralen auf die betreffenden — nahezu gleich langen — Stäbe als Eisenkerne wirken lieſs und aus den an der Bussole beobachteten Ablenkungen, bei welchen die Einwirkung der Magnetisirungsspirale durch eine Compensationsspirale eliminirt war, die den successive angewendeten Stromstärken entsprechenden magnetischen Momente der Stäbe ermittelte.

Die untersuchte Magnetisirungsspirale befand sich jedesmal in der ersten Hauptlage westlich gegenüber der die Stelle des Mangnetometers vertretenden Meſstischbussole [1]) in solcher Entfernung, daſs die Mitte der Spirale 546,5^{mm} vom Drehungspunkte der Deklinationsnadel abstand, während eine beliebige andere hierzu geeignete Spirale in Entsprechender Entfernung östlich von der Meſstischbussole angebracht, als Compensationsspirale diente, deren genau richtige Einstellung vor jeder Versuchsreihe stets sorgfältig erprobt und nöthigenfalls rectificirt wurde. Die Horizontalintensität des Erdmagnetismus am Standorte der Meſstischbussole betrug 1,725 und am Standorte der zur Messung der magnetisirenden Ströme in entsprechender Entfernung aufgestellten Tangentenbussole 1,752 [2]).

Bei diesen Messungen wurde in derselben Weise vorgegangen, wie ich es in meinen elektromagnetischen Untersuchungen über die Müller'sche Formel (im 52. Bande der Sitzungsberichte der Wiener Akademie) beschrieben habe, nur mit dem Unterschiede, daſs jede Messung auch bei entgegengesetzter Stromrichtung wiederholt wurde, wo-

1) Die Bussole ist zu diesem Zwecke mit besonderer Sorgfalt gearbeitet und mit einer äuſserst empfindlichen und sehr scharfe Ablesungen gestattenden Balkennadel versehen.

2) Wiederholte genaue Messungen mit einem Lamont'schen Theodolithen an verschiedenen Stellen des Arbeitszimmers haben nämlich in diesem nicht eisenfreien Lokale für verschiedene Standorte beträchtlich verschiedene Werthe herausgestellt und zugleich sämmtliche bedeutend kleiner als der erdmagnetischen Intensität in Prag an einem eisenfreien Beobachtungsorte entspricht.

bei jedesmal zuerst der Rheostat so regulirt wurde, dafs die Tangentenbussole die der beabsichtigten Stromstärke entsprechende Ablenkung anzeigte und hierauf die Ablesung an der Mefstischbussole geschah. Auf diese Art ergaben sich für jede Stromstärke (beziehungsweise für jedes Moment x der Spirale) zwei Winkelablesungen an der Mefstischbussole, deren Mittel sodann der Berechnung des entsprechenden magnetischen Momentes y des untersuchten Stabes zu Grunde gelegt wurde.

Diese Versuche erstreckten sich zunächst auf folgende zwei Spiralen und je drei Eisenstäbe.

1. Eine von diesen Magnetisirungsspiralen ist die in meiner Abhandlung »über die Gränzen der Magnetisirbarkeit« (137. Band dieser Annalen) mit No. IX bezeichnete. Sie ist 91^{mm} lang, 20^{mm} weit, und hat vier Drahtlagen von je 24 Windungen. In dieser Spirale wurden drei prismatische Stäbchen von quadratischem Querschnitte untersucht, welche im Folgenden mit P_1, P_4 und P_9 bezeichnet werden sollen, deren Gewichte (nahezu im Verhältnifs 1 : 4 : 9 zu einander stehend) beziehungsweise 5,12, 20,57 und 45,56 Gramm betragen. Alle drei Stäbchen haben die gleiche Länge von 103 Millimetern.

2. Die andere Spirale, sie soll mit No. X bezeichnet werden, unterscheidet sich von der vorigen (bei gleichem inneren und äufseren Durchmesser und gleicher Drahtdicke) nur durch ihre doppelte Länge und Windungszahl. In dieser Spirale wurden 19 Centimeter lange Stäbe, die ich mit A bis H bezeichnet habe, untertersucht, von welchen jedoch hier auch nur drei, die mit A, G und H bezeichneten, in Betracht kommen sollen, nämlich der schwerste (A) der leichteste (H) und einer (G) von ungefähr mittlerem Gewichte. Die Gewichte der Stäbe A, G und H sind beziehungsweise 130,70, 67,78 und 9,66 Grammen.

Endlich habe ich auch noch

3. mit der in meinen oben citirten »elektromagnetischen Untersuchungen« mit No. I bezeichneten Spirale von 91^{mm} Länge, 30^{mm} Weite und 6 Drahtlagen von je 24 Win-

dungen Tragkraftsversuche gemacht und dabei die bereits oben erwähnten Stäbchen P_1, P_4 und P_9 und aufserdem noch ein viertes, ebenfalls 103^{mm} langes in der soeben citirten Abhandlung mit No. 1 bezeichnetes cylindrisches Stäbchen von beiläufig 1^{mm} Durchmesser (0,76 Grm. schwer) benutzt. Für diese Spirale bedurfte es jedoch zur Ermittlung der magnetischen Momente der angeführten Stäbchen keiner besonderen Versuche mehr, nachdem ich solche mit der nämlichen Spirale und den nämlichen Stäbchen schon bei früheren Arbeiten ausgeführt hatte, deren Resultate daher nur aus den bezüglichen Abhandlungen, auf die ich diefsfalls hinweise [1]), entnommen worden sind.

Ich lasse nachstehend eine Zusammenstellung dieser Versuchsresultate folgen, wobei jedoch für jene Stäbe, deren y mit den x sehr nahe proportional sind, nur wenige zusammengehörige Werthe von x und y, welche zur Bestimmung der von einer Geraden innerhalb der Beobachtungsgränzen wenig abweichenden Intensitätscurve hinreichen, angegeben wurden. Die eingeklammert beigefügten Zahlen sind durch Interpolation ermittelt [2]).

1) Diese Abhandlungen sind: die bereits citirte über die Müller'sche Formel und deren vor kurzem erschienene Fortsetzung.

2) Nämlich unter Voraussetzung der Proportionalität nach der Formel $y = y' = \frac{y'' - y'}{x'' - x'}(x - x')$, wobei $x' = 10$ und $x'' = 15$ und für P_9 $x' = 4$ und $x'' = 15$ genommen wurden.

Spirale	$x =$	2	4	6	8	10	15	20	25	Stab	Gewicht
I	y	0,73	0,91	0,96	1,04	1,12	1,17	—	—	No. 1	0,76
		1,40	2,99	4,28	5,27	5,88	6,55	—	—	P_1	5,12
		—	—	6,81	—	10,93	15,87	(20,81)	—	P_4	20,57
		—	5,37	—	—	—	20,17	—	(33,62)	P_9	45,56
Spirale	$x =$	0,96	1,93	3,85	7,71	11,56	15,41	23,12	—	—	—
IX	y	—	3,26	5,68	7,20	7,93	—	—	—	P^1	5,12
		—	4,59	9,28	18,63	25,20	—	—	—	P_4	20,57
		—	—	11,87	23,84	36,56	—	—	—	P_9	45,56
X	y	—	—	—	14,42	—	16,04	17,16	—	H	9,66
		—	—	—	59,32	—	93,36	105,50	—	G	67,78
		—	—	—	70,96	—	143,50	187,80	—	A	130,70

Diese Resultate sind, mit Ausnahme derjenigen, welche sich auf das Stäbchen No. 1 beziehen, in Fig. 3, 4 und 5 Taf. VI graphisch dargestellt, und zwar so, dafs in allen drei Figuren die Ordinaten zehnmal kleiner als die Abscissen, und in Fig. 5 alle Längeneinheiten zweimal kleiner als in Fig. 3 und 4 sind.

Man bemerkt, dafs jedes dieser Systeme von je drei Curven von einer vierten (punktirten) Linie durchschnitten ist, welche augenscheinlich so wenig von einer Geraden abweicht, dafs sie in den Zeichnungen nicht davon zu unterscheiden ist. Ihre Bedeutung läfst sich kurz in folgender Weise angeben.

Die Abscisse ihrer Durchschnittspunkte mit den Intensitätscurven der einzelnen Stäbe geben die kleinsten Stromstärken (beziehungsweise Momente der Spiralen) an, welche eben hinreichen die betreffenden Stäbe in den dazugehörigen Spiralen schwebend zu erhalten. Diese Linie soll der Kürze wegen die *»Gleichgewichtslinie«* genannt werden.

Ich habe nämlich, wie in der Einleitung dieser Abhandlung bereits näher erörtert wurde, diese Stromstärken für die angeführten Spiralen und Stäbe durch sorgfältige Versuche ermittelt und bin dabei zu dem Resultate gelangt, dafs die Differenzen der kleinsten Stromstärken, welche erforderlich sind, um in der Spirale gleichlange Stäbe von verschiedenem Gewichte zu tragen, sich wie die Differenzen der magnetischen Momente verhalten, welche die gleichen Stromstärken in denselben Stäben bei symmetrischer Lage in der Spirale hervorgebracht hätten.

Bezeichnet man also die zwischen diesem Momente y eines Stabes vom Gewichte γ und der magnetisirenden Stromstärke x (die wir uns in der bereits angegebenen Weise durch das magnetische Moment der Spirale gemessen denken) stattfindende Beziehung — wie sie z. B. in der Müller'schen Formel annähernd ausgedrückt wird — im Allgemeinen mit $y = f(\gamma, x)$, wobei die Form dieser Funktion durch die Beschaffenheit der Spirale bedingt ist, und denkt sich für eine bestimmte Spirale die verschiedenen Stabge-

wichten entsprechenden zusammengehörigen Werthe von y und x graphisch dargestellt, so giebt es für jede Spirale eine Gerade $y = ax - b$, welche sämmtliche Curven $y = f(\gamma, x)$ in der Art schneidet, dafs die Abscissen der Durchschnittspunkte die kleinsten Stromstärken darstellen, durch welche die betreffenden Stäbe in der Spirale noch schwebend erhalten werden

Ich will nun die Versuchsresultate anführen, aus welchen ich diese Folgerung abgeleitet habe. Sie sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, welche für die bezeichneten Spiralen und Stäbe unter der Rubrik »Abscisse« die mehrfach erwähnte zum Heben der Stäbe erforderliche kleinste Stromstärke oder vielmehr das derselben entsprechende magnetische Moment der Spirale enthält, und unter der Rubrik »Ordinate« die magnetischen Momente, welche eben diese Stäbe bei symmetrischer Lage in der nämlichen Spirale durch die gleichen Stromstärken erlangt haben würden; welche Momente aus den in der obigen Tabelle bereits angeführten Resultaten durch Interpolation leicht berechnet werden konnten. Diese Werthe von x und y sind also die Coordinaten der Durchschnittspunkte der auf den beigefügten Tafeln punktirten Linie mit den magnetischen Intensitätscurven $y = f(\gamma, x)$ der betreffenden Stäbe. Die mit »Neigungstangente« überschriebene Rubrik enthält die Tangenten der Neigungswinkel, welche die Verbindungslinie je zweier solcher Durchschnittspunkte mit der Abscissenaxe einschliefst, und die letzte Rubrik diese Neigungswinkel selbst. Die beiden letzten Daten lassen beurtheilen, mit welcher Annäherung der geometrische Ort der besagten Durchschnittspunkte als eine Gerade betrachtet werden kann, was in aller Schärfe, wie ich später zeigen werde, allerdings nicht der Fall seyn kann, und womit eben nur gesagt seyn will, dafs die Curve, welche jenem geometrischen Orte der Durchschnittspunkte entspricht, innerhalb der bisherigen Beobachtungen mit einer Geraden so nahe zusammenfällt, dafs die Abweichung davon noch nicht mit hinreichender Sicherheit constatirt werden konnte.

Spirale	Stab	Abscisse	Ordinate	Neigungstangente	Neigungswinkel
I	P_1	$x' = 14{,}27$	$y' = 6{,}45$	$\frac{y''-y'}{x''-x'} = 2{,}34$	66° 52′
	P_4	$x'' = 20{,}71$	$y'' = 21{,}53$	$\frac{y'''-y''}{x'''-x''} = 2{,}11$	64° 39′
	P_9	$x''' = 27{,}43$	$y''' = 35{,}74$		
IX	P_1	$x' = 5{,}71$	$y' = 6{,}40$	$\frac{y''-y'}{x''-x'} = 5{,}06$	78° 49′
	P_4	$x'' = 8{,}34$	$y'' = 19{,}70$	$\frac{y'''-y''}{x'''-x''} = 5{,}27$	79° 15′
	P_9	$x''' = 11{,}13$	$y''' = 34{,}40$		
X	H	$x' = 18{,}47$	$y' = 16{,}50$	$\frac{y''-y'}{x''-x'} = 37{,}77$	88° 29′
	G	$x'' = 20{,}72$	$y'' = 101{,}50$	$\frac{y'''-y''}{x'''-x''} = 29{,}41$	88° 3′
	A	$x''' = 23{,}79$	$y''' = 191{,}80$		

Verbindet man die durch die angeführten Coordinaten bezeichneten Punkte $x' y'$; $x'' y''$; $x''' y'''$ usw., so erhält man für jede Spirale eine gebrochene Linie, deren einzelne Strecken bei jedem Curvensystem sehr nahe gleiche Neigungen gegen die Abscissenaxe haben. Der geometrische Ort der bezeichneten Punkte stellt sich demnach als eine Linie dar, die innerhalb des Bereiches der gemachten Versuche sehr wenig von einer Geraden abweicht. Mit sehr grofser Annäherung gilt diefs für die den Spiralen IX und X angehörigen Curvensysteme, welche von der Gleichgewichtslinie in Punkten geschnitten werden, deren Verbindungslinien in ihren Neigungen gegen die Abscissenaxe um weniger als einen halben Grad von einander abweichen, was die Annahme einer schneidenden *Geraden* mit der gröfsten bei Versuchen dieser Art erreichbaren Präcision bestätigen würde.

Dagegen ist nicht zu übersehen, dafs beim Curvensysteme der weiteren Spirale I gröfsere Abweichungen hervortreten, zumal, wenn man auch auf das in der ersten Tabelle angeführte Stäbchen No. 1 Rücksicht nehmen will [1]).

Dieses wurde nämlich bei einer Stromstärke $x_0 = 12{,}44$, der ein Moment $y_0 = 1{,}15$ entsprechen würde, schwebend erhalten, während für P_1 $x_1 = 14{,}27$ und $y_1 = 6{,}45$ war, woraus für die Verbindungslinie der Punkte x_0, y_0 und x', y' die Neigungstangente 2,90 hervorgehen würde, während dieselbe für die Verbindungslinien der Punkte x', y' und x'', y'' dann x'', y'' und x''', y''' beziehungsweise 2,34 und 2,11 betrug.

Die das Curvensystem dieser Spirale schneidende Linie würde sich demnach als eine gegen die Abscissenaxe concave Curve darstellen.

In ihrem weiteren Verlaufe scheint diese Curve dann gegen die Abscissenaxe convex zu werden, wenigstens deu-

1) Es scheint allerdings etwas weniger weich zu seyn, als die anderen Stäbchen, was zur Vergröfserung des entsprechenden Werthes von x jedenfalls mit beigetragen hat.

ten darauf Versuche hin, die ich mit derselben Spirale I mit schwereren Stäben, als die oben angeführten, angestellt habe. Diese Stäbe waren die in meinen Abhandlungen über die Müller'sche Formel mit P_{16}, No. 8 und No. 9 bezeichneten von beziehungsweise 81,10, 117,94 und 247,33 Grammen Gewicht.

Sie wurden bei den Stromstärken $x = 33{,}29$, 39,33 und 47,41 gehoben, wofür die Müller'sche Formel die Ordinaten $y = 50{,}82$, 69,44 und 103,01 giebt. Hieraus findet man für die Neigungstangenten der beziehungsweise zwischen den Curven P_9 und P_{16}; und P_{16} und No. 8, No. 8 und No. 9 liegenden Stücke der schneidenden Linie (diese einzelnen Stücke als gerade betrachtet) die Zahlen 2,57, 3,13 und 4,09; im Ganzen also von No. 1 bis No. 9 die Tangentenwerthe 2,90, 2,34, 2,11, 2,57, 3,13 und 4,09, welche einer Winkeländerung innerhalb der Gränzen von 65 bis 76 Graden entsprechen und deren Aufeinanderfolge, wie ich bereits erwähnt habe, auf eine Inflexion der anfangs concaven und späterhin convexen schneidenden Curve hindeutet.

In der That ist von vornherein unwahrscheinlich, dafs der geometrische Ort jener Durchschnittspunkte in aller Strenge eine Gerade seyn sollte und wäre diese Annahme auch mit einer anderen aus meinen Versuchen hervorgehenden Relation, die ich später besprechen werde, nicht vereinbar, doch will ich vorderhand die genauere Untersuchung dieser fraglichen Curve dahingestellt seyn lassen und mich in dieser Hinsicht auf die Thatsache beschränken, *dafs die Curve jedenfalls innerhalb weiter Gränzen sehr wenig von einer Geraden abweicht und daher annähernd als eine solche bezeichnet werden darf.*

In sehr hohem Grade gilt diefs, wie gesagt, von den Versuchen mit den Spiralen IX und X, wobei die Uebereinstimmung der Neigungswinkel 78° 49′ und 79° 15′, dann 88° 29′ und 88° 3′ in der That nichts zu wünschen übrig läfst. Bei den Versuchen mit Spirale I entspricht die Aenderung der Neigungstangenten für die Verbindungslinien der

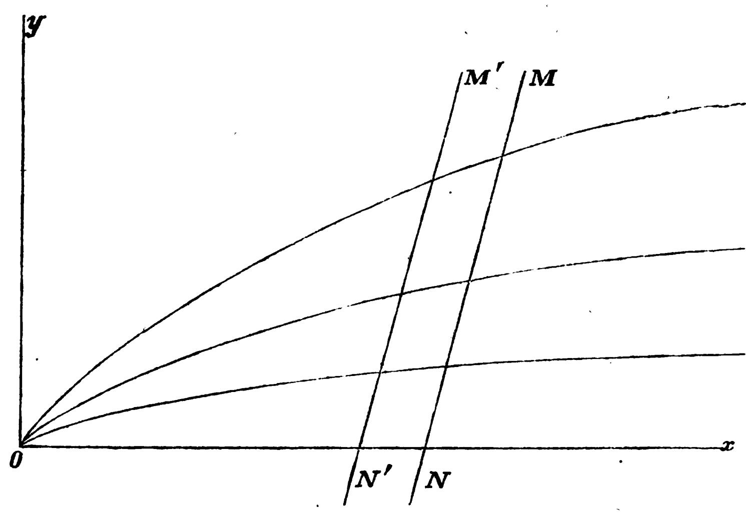
in den Curven P_1 P_4 und P_9 liegenden Schnittpunkte auch weniger als $2\frac{1}{2}$ Graden.

Innerhalb dieses Intervalles, welches jenem der Versuche mit der Spirale IX entspricht, ist also mit Rücksicht auf die bei Versuchen dieser Art unvermeidlichen Beobachtungsfehler die Abweichung von einer Geraden kaum mit Sicherheit erkennbar. Zieht man das weit gröfsere Intervall zwischen den Curven No. 1 und No. 9 in Betracht, so begegnet man allerdings Aenderungen jener Neigungswinkel, welche entschieden zeigen, dafs man es hier mit einer Curve zu thun hat; die Krümmung derselben erscheint aber immer noch als eine sehr geringe, wenn man erwägt, dafs die den äufsersten Gränzwerthen entsprechende Aenderung der Neigungswinkel im Betrage von etwa 11 Graden sich auf ein Intervall vertheilt, innerhalb dessen das Gewicht der Stäbe im Verhältnifs von 1 zu 325 anwächst[1]).

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle entnimmt man ferner, *dafs die das Curvensystem $y = f(\gamma, x)$ schneidende Gerade einen desto gröfseren Winkel mit der Abscissenaxe einschliefst, je enger und je länger die Magnetisirungsspirale genommen wird.* Uebrigens zeigt diese Gerade in allen drei Versuchsreihen eine solche Lage, dafs sie die positive Halbaxe der Abscissen und die negative der Ordinaten schneidet.

Endlich habe ich gefunden, dafs bei Versuchen mit derselben Spirale aber mit mehr oder weniger weichen Eisenstäben, die Abscissen der Durchschnittspunkte, wie vorauszusehen war, desto kleiner ausfallen, je weicher die Stäbe sind, während die Neigung der Verbindungslinien dieser Durchschnittspunkte gegen die Abscissenaxe dabei kaum merklich geändert wird, so dafs also die parallelen Geraden $y = ax - b$; $y = ax - b'$; $y = ax - b''$ usw. Versuchen mit derselben Spirale aber mit Stäben, die in verschiedenem Grade weich sind, entsprechen. Hat man also eine solche

1) Siehe den »Zusatz« am Schlusse der Abhandlung.



Versuchsreihe ausgeführt und für dieselbe die schneidende Gerade MN construirt, und wiederholt man sodann die Versuche z. B. mit denselben Stäben, nachdem man sie besser ausgeglüht hat, so werden die Stäbe, in Folge ihrer erhöhten Magnetisirbarkeit, durchwegs schon bei kleineren Stromstärken gehoben werden und zwar in der Art, daſs die graphische Darstellung der wiederholten Versuche *eine parallele Verschiebung jener schneidenden Geraden*, in die Lage $M'N'$ herausstellt. Eine solche Verschiebung gegen den Ursprung der Coordinaten tritt auch ein, *wenn die Reibung der Stäbe in der Höhlung der Spirale vergröſsert wird*, z. B. durch Entfernung des zur Verminderung dieser Reibung bei meinen Versuchen eingeschobenen Glasrohres.

Insofern mit einiger Annäherung die Annahme gestattet seyn mag, daſs die magnetischen Momente η der durch die kleinsten Stromstärken x schwebend erhaltenen, also aus der Spirale nach unten möglichst weit herausragenden Stäbe zu den Momenten y, welche dieselben Stäbe bei symmetrischer Lage in derselben Spirale durch die gleichen Stromstärken erhalten würden, in einem constanten Verhältnisse stehen, führt die Voraussetzung, daſs das Gewicht γ des getragenen Stabes dem Producte $x\eta$, proportional sey, auch

zur Annahme der Proportionalität zwischen γ und xy für die einzelnen Stäbe bei einer und derselben Spirale.

Um die Zulässigkeit dieser Annahme, nach welcher der Quotient $\frac{\gamma}{xy}$ einen von der Form der Spirale abhängigen aber bei derselben Spirale für verschiedene gleichlange Stäbe constanten Werth haben müfste, an der Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu prüfen, habe ich jene Quotienten aus meinen Versuchen berechnet und bin dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Werthe des Quotienten $\frac{\gamma}{xy}$ für

Stab	Spirale		
	I	IX	X
No. 1	0,053	—	—
P_1	0,056	0,140	—
P_4	0,046	0,125	—
P_9	0,046	0,119	—
H	—	—	0,032
G	—	—	0,032
A	—	—	0,029

Man sieht hieraus, *dafs zwar im Allgemeinen die Werthe dieses Quotienten mit zunehmender Stabdicke abnehmen, aber so langsam, dafs der in einem bestimmten Falle ermittelte Quotient* $\frac{\gamma}{xy}$ *bei derselbeu Spirale innerhalb ziemlich weiter Gränzen für gleichlange Stäbe von verschiedenem Gewichte als constant betrachtet werden kann.*

Für das Bereich der Gänzen, innerhalb welcher diese Relation $\frac{\gamma}{xy} = \text{const.}$ oder $xy = \frac{\gamma}{c}$ Geltung hat, müfste deren Verbindung mit der Müller'schen Formel

$$y = \beta\gamma \operatorname{arctg} \frac{x}{\alpha\gamma^{\frac{3}{4}}}$$

durch Elimination von γ den geometrischen Ort der mehr-

fach erwähnten Durchnittspunkte geben und ist schon hieraus ersichtlich, dafs derselbe nicht eigentlich als eine Gerade angesehen werden darf, wenn er sich auch innerhalb gewisser Gränzen annähernd als eine solche darstellt.

Experimentirt man mit gleichlangen *Stahlstäben* von verschiedener Härte, deren Gewichte entweder gleich, oder so wenig verschieden sind, dafs man $\frac{\gamma}{xy}$ als constant annehmen darf, so führen die zur Hebung der verglichenen Stäbe erforderlichen Stromstärken x zur Kenntnifs der entsprechenden Momente $y = \frac{\gamma}{cx}$, aus welchen man, wie ich bei einer anderen Gelegenheit (»Ueber die Coërcitivkraft verschiedener Stahlsorten«, im 121. Bande dieser Annalen) gezeigt habe, die correspondirenden Härtegrade ermitteln kann.

Handelt es sich nicht gerade um die Härtegrade in dem von mir in der citirten Abhandlung aufgestellten Sinne, sondern vielmehr nur überhaupt um die Nachweisung von Härte-*Unterschieden*, so lassen sich diese *sehr leicht durch die Vergleichung der zum Heben gleichlanger und gleichschwerer Stahlstäbe erforderlichen Stromstärken ermitteln;* ein Verfahren welches viel einfacher und leichter auszuführen ist, als das in jener Abhandlung beschriebene.

Die Spiralanziehung hann auch dazu dienen, in einem und demselben Stabe ungleich harte Stellen, welche gleichweit von der Mitte des Stabes abstehen, zu erkennen. Sehr auffallend zeigt sich diefs z. B., wenn man einen an seinen Enden ungleich gehärteten Stab, so in einer Spirale hin und herbewegt, als wenn man ihn nach dem Elias'schen Verfahren magnetisiren wollte. Die weichere Hälfte des Stabes macht sich dabei sofort durch eine stärkere Anziehung von Seite der Spirale bemerkbar.

Jedenfalls bietet die Beobachtung des magnetischen Verhaltens ein treffliches Hilfsmittel bei der Untersuchung der Härte von Stahlstäben und lassen sich auf dieses Princip, wie aus meinen Andeutungen hervorgeht, verschiedene mehr oder weniger empfindliche Härteproben gründen. Welche Feinheit in der Unterscheidung von Härte-Abstufungen auf

diesem Wege nöthigenfalls erreichbar ist, habe ich in meiner oben citirten Abhandlung über diesen Gegenstand hinlänglich nachgewiesen.

Zusatz. In meiner ersten Abhandlung über die Müller'sche Formel habe ich gezeigt, dafs sich dieselbe den Beobachtungen am genauesten anschliefst, so lange die Stabdurchmesser die halbe Weite der Spirale nicht überschreiten, über welche Gränze hinaus dann Abweichungen hervortreten, die bei Stabdurchmessern über $\frac{2}{3}$ von der Weite der Spirale schon so bedeutend sind, dafs die Formel unbrauchbar wird. Ueberträgt man dieselbe Einschränkung, nämlich auf Stäbe, deren Durchmesser die halbe Weite der Spirale nicht überschreitet, auch auf die beschriebenen Tragkraftsversuche mit einer Magnetisirungsspirale, so erhält man damit, wie meine bisherigen Beobachtungen zeigen, auch die Gränzen, innerhalb welcher die mehrfach erwähnte »Gleichgewichtslinie« so wenig von einer Geraden abweicht, dafs sie mit befriedigender Annäherung als eine solche betrachtet werden kann.

In Folge dieser Einschränkung wird z. B. bei den Versuchen mit Spirale I der Stab No. 9 ausgeschlossen, so dafs dann nur mehr die Stäbe No. 1, P_1, P_4, P_9, P_{16} und No. 9 in Betracht kommen, zwischen deren Curven $[y = f(\gamma, x)]$ solche Segmente der Gleichgewichtslinie liegen, deren Sehnen mit der Abscissenaxe Winkel bilden, für die sich oben die Tangenten 2,90; 2,34; 2,11; 2,57 und 3,13 ergeben haben. Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel 2,61 $=$ tg 69° 2', so läfst sich leicht zeigen, dafs eine unter diesem Winkel gegen die Abscissenaxe geneigte Gerade $y = ax - b$, bei gehöriger Wahl von b, alle jene Curven $y = f(\gamma, x)$ in Punkten schneidet, deren Abscissen von den durch den Versuch ermittelten zur Hebung der Stäbe erforderlichen Stromstärken in der That nur sehr wenig abweichen. Führt man diese Gerade z. B. durch den Halbirungspunkt der Verbindungslinie der den beiden äufsersten Curven No. 1 und No. 8 angehörigen Schnittpunkte (welchen die beob-

achteten Abscissen 12,44 und 39,23 entsprechen), so wird ihre Gleichung

$$y = 2{,}61\ x - 31{,}92$$

durch deren Verbindung mit den Gleichungen der Intensitätscurven die unten angeführten berechneten Werthe für die Abscissen der Durchschnittspunkte gefunden worden sind [1]).

Bei den Versuchen mit den beiden anderen Spiralen IX und X trifft die oben erwähnte Einschränkung bezüglich der Dicke der angewendeten Stäbe ohnediefs zu und konnten daher für alle diesen Stäben entsprechenden Curven die Abscissen der Durchschnittspunkte mit den die Gleichgewichtslinien darstellenden Geraden ($y = 5{,}16\ x - 23{,}05$ für die Spirale IX und $y = 33{,}59\ x - 605{,}61$ für die Spirale X) ganz in derselben Weise berechnet werden.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammenstellt, welche — neben den durch die Versuche ermittelten zur Hebung der Stäbe erforderlichen Stromstärken — unter der Rubrik »berechnet« auch diejenigen enthält, welche sich aus der Annahme der oben erwähnten die magnetischen Intensitätscurven schneidenden Geraden als Abscissen der Durchschnittspunkte ergeben.

1) Wobei es innerhalb der Gränzen der Giltigkeit des Lenz-Jacobi'schen Gesetzes wohl gestattet war anstatt der Müller'schen Gleichungen die Gleichungen für die geradlinigen Verlängerungen der aus den Versuchsresultaten hervorgehenden Curven zu benützen, wie diefs bereits in der Anmerkung zur ersten Tabelle bezüglich der Stäbe P_4 und P_9 erklärt worden ist.

Stab	Stab	Zur Hebung des Stabes erforderliche Stromstärke	
		berechnet	beobachtet
I	No. 1	12,68	12,44
	P_1	14,71	14,27
	P_4	20,36	20,71
	P_9	25,25	27,43
	P_{16}	33,45	33,29
	No. 8	39,91	39,33
IX	P_1	5,71	5,71
	P_4	8,26	8,34
	H_9	11,54	11,13
X	H	18,53	18,47
	G	21,07	20,72
	A	23,72	23,79

Die einzige nennenswerthe Abweichung bei dem Stabe P_9 in der Spirale I rührt offenbar von einer kleinen Unregelmäfsigkeit dieser Curve P_9 selbst her, die sich in der That bei der ersten Magnetisirung dieses Stabes gezeigt hat. *Im Uebrigen ist diese Uebereinstimmung durchwegs eine so vollkommene, dafs die Richtigkeit der ausgesprochenen Behauptung, nach welcher die fragliche Gleichgewichtslinie für dünne Stäbe als eine Gerade bezeichnet werden darf, wohl keinem Zweifel unterliegen kann.*

Prag, im Juli 1870.

VI. *Ueber die Disgregation und den wahren Wärmeinhalt der Körper;*
von Dr. E. Budde, Privatdocent in Bonn.

Clausius hat in seiner Abhandlung »Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit« (No. VI der Sammlung) aus der sehr wahrscheinlichen Annahme:

(*A*) »*Die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist proportional der absoluten Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht*«

den Satz abgeleitet:

(*B*) *Die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme ist nur von seiner Temperatur und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig.*

Diesen Satz glaubt Clausius auch auf den Fall ausdehnen zu müssen, wo die Anordnungsänderung chemische Umsetzungen umfafst und berechnet demgemäfs den wahren Wärmegehalt eines Volumens von einem zusammengesetzten Gase aus dem Wärmegehalt seiner Componenten durch einfache Addition, seine Wärmecapacität gegen Luft durch Multiplication von 1 mit dem Exponenten des Contractionsverhältnisses. Die auf diese Weise gefundene theoretische Wärmecapacität wird aber gerade bei den einfachsten Typen H_2S, NH_3, CH_4 usw. zu grofs, und um diese Erscheinung zu erklären, müfste man die mifsliche Annahme machen, dafs die empirische specifische Wärme der vollkommensten einfachen Gase durch einen gröfseren Betrag an innerer Arbeit verunreinigt sey, als die des Ammoniaks usw.

Wenn schon diefs Verhalten Zweifel an der Richtigkeit des Satzes (*B*) erregt, so geschieht das noch mehr durch theoretische Betrachtungen der Art, wie sie Naumann in seiner Thermochemie angestellt hat; dieselben machen es nämlich sehr wahrscheinlich, dafs die wahre Wärmecapacität einer Summe von Atomen abhängig sey von der Zahl

der Moleküle, welche sich aus ihnen bilden, auch wenn man die specielle Form der Abhängigkeit, welche Naumann annimmt, nicht für hinreichend bewiesen halten will. (Naumann's Thermochemie, Abschnitt »Specifische Wärme der Gase« und »Einflufs der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwicklung«).

Ich glaube nun den Nachweis liefern zu können, dafs der Clausius'sche Satz (*B*) durch eine *petitio principii* entstanden ist und nur unter sehr engen Restrictionen gilt, dafs insbesondere, wo chemische Action ins Spiel tritt, eine allgemeinere und unbestimmtere Folgerung an seine Stelle gesetzt werden mufs, welche übrigens weder die Clausius'schen Grundanschauungen, noch den wesentlichen Inhalt der oben citirten Abh. VI angreift.

Die Clausius'sche Untersuchung bezieht sich auf Körper, deren Zustand durch zwei unabhängige Variable, etwa Temperatur und Volumen bestimmt ist. Es wird angenommen, ein solcher Körper erleide eine unendlich kleine umkehrbare Zustandsänderung, bei der die in ihm enthaltene Wärme H um dH zunimmt und das Werkelement AdL geleistet wird.

Nennt man die unendlich kleine Wärmemenge, welche er dabei abgiebt dQ, so gilt die Gleichung

$$dQ + dH + AdL = 0 \qquad (1)$$

In diese wird nun der Begriff »Disgregation« eingeführt und zu seiner mathematischen Bestimmung folgende Entwicklung vorgenommen [1]).

»Wir wollen uns denken, dafs der Körper unter Mitwirkung der Wärme seinen Zustand stetig und umkehrbar ändere. Da die Vermehrung der Disgregation die Wirkung ist, durch welche die Wärme Arbeit leistet, so mufs die Gröfse der Arbeit zur Gröfse der Disgregationsvermehrung in bestimmter Beziehung stehen, und wir wollen die noch willkürliche Gröfsenbestimmung der Disgregation dahin festsetzen, dafs bei einer gegebenen Temperatur die Disgregationsvermehrung der Arbeit, welche die Wärme

1) Das Folgende ist nahe wörtlich nach Seite 254 und 255 der Sammlung citirt.

dabei thun kann, proportional wird. Was ferner den Einflufs der Temperatur betrifft, so wird dieser durch das obige Gesetz (*A*) bestimmt. Es mufs nämlich, wenn dieselbe Disgregationsänderung bei verschiedenen Temperaturen geschieht, die betreffende Arbeit der absoluten Temperatur proportional seyn.

Sey demnach *Z* die Disgregation des Körpers und dZ eine unendlich kleine Aenderung derselben und dA die dazugehörige unendlich kleine Arbeit, so kann man setzen

$$dL = KTdZ$$

oder

$$dZ = \frac{dL}{KT},$$

worin *K* eine Constante ist, welche von der noch unbestimmt gelassenen Maafseinheit abhängt, nach welcher *Z* gemessen werden soll. Wir wollen diese Maafseinheit so wählen, dafs $K = \frac{1}{A}$ wird und die Gleichung lautet

$$dZ = \frac{AdL}{T}.«$$

Eliminirt man aus (1) die Gröfse dL mit dieser Gleichung, so kommt

$$dQ + dH + TdZ = 0$$

und

$$\frac{dQ + dH}{T} + dZ = 0.$$

für endliche Aenderungen

$$\int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0$$

und für einen umkehrbaren Kreisprocefs wegen $\int dZ = 0$ und $\int \frac{dQ}{T} = 0$

$$\int \frac{dH}{T} = 0$$

und diese Bedingung giebt in Worten den Satz (*B*).

Es ist in dieser Deduction zunächst die Annahme gemacht, dafs der Zustand des untersuchten Körpers durch zwei Veränderliche bestimmt sey. Läfst man chemische Aenderungen zu, so tritt noch eine dritte Variable, die Molekularconstitution, als bestimmendes Element hinzu; für

diesen Fall ist also die Deduction nicht berechnet. Aber auch wenn man hiervon absieht, ist sie noch nicht unbedingt gültig. Denn es wird die Zustandsänderung in zwei Theile zerlegt: 1) Aenderung des Wärmeinhaltes und 2) Aenderung der Disgregation, und die letztere wird *allein* durch ihre *Arbeits*leistung definirt. Damit ist *implicite* schon ausgesprochen, dafs eine Aenderung der Disgregation keine Aenderung des Wärmeinhaltes herbeiführt, und man steht nun vor folgendem Dilemma: Entweder bezieht sich der Begriff »Disgregation« auf die Anordnung, dann mufs dZ aus sämmtlichen Wirkungen der Anordnungsänderung abgeleitet werden, und unter diesen kann *a priori* eine Wärmevermehrung nicht ausgeschlossen werden; oder die Definition von Z aus der Arbeit, welche in der Gleichung $KTdZ = dL$ liegt, wird beibehalten, und »Anordnung« kann ein weiterer Begriff seyn als »Disgregation«, kann aufser dieser noch zum Wärmeinhalt in Beziehung stehen. In Abh. VI ist diefs nicht berücksichtigt, sondern Anordnungsänderung = Disgregationsvermehrung = $\frac{dL}{KT}$ gesetzt, die etwaige Wärmevermehrung durch erstere von vornherein ausgeschlossen und Satz (B) somit schon in die Prämissen aufgenommen, also anticipirt, statt bewiesen.

Soll derselbe gültig seyn, so mufs sich die Annahme, dafs die Disgregationsänderung *nur* Arbeit erzeugt, aus anderen Gründen wahrscheinlich machen lassen. Das ist aber nur in sehr beschränkten Fällen möglich.

Fafst man die Temperatur als den Ausdruck lebendiger Kraft auf, mit welcher sich die Schwerpunkte der Moleküle bewegen, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs bei gleicher Temperatur diese lebendige Kraft für alle Moleküle aller Körper dieselbe, für jeden Körper somit der Temperatur einfach proportional und von der Anordnung seiner Moleküle unabhängig sey. Für denjenigen Theil der Wärmebewegungen aber, welchen die Bestandtheile der Moleküle ausführen, gilt das nur unter der Voraussetzung, dafs die Constitution des Moleküls und das mittlere Verhältnifs jener relativen Bewegungen zu der Bewegung des Molekül-

schwerpunktes sich gleich bleibt. Diese Voraussetzung mag in manchen Fällen zutreffen, wo sie sich bis jetzt nicht beweisen läfst; einige Sicherheit hat sie nur bei Gasen, welche ohne Dissociation erwärmt werden; ganz und gar unwahrscheinlich ist sie bei einem Körper, in dessen Innerem die Beziehungen der Atome zum Molekül durch chemische Processe geändert werden [1]).

Für den allgemeinen Fall also müssen wir die Gleichung der Disgregation [2]) unter der Voraussetzung bilden, dafs eine Vermehrung der Disgregation auch möglicher Weise eine Aenderung des Wärmeinhaltes herbeiführe, oder was dasselbe sagt, dafs ein Theil der geleisteten Arbeit in Form von Wärme auftrete. Nennen wir diesen Theil, eine unendlich kleine umkehrbare Aenderung vorausgesetzt, dH', so ist die Leistung der Disgregationsvermehrung in mechanichem Maafs ausgedrückt

$$dL + \frac{dH'}{A}$$

und wir erhalten zur Bestimmung von dZ ganz wie oben

$$KTdZ = dL + \frac{dH'}{A}$$

und für $K = \frac{1}{A}$

$$dZ = \frac{AdL + dH'}{T} \qquad (2)$$

Mit dieser Gleichung bekommt man aus (1)

$$dQ + dH - dH' + TdZ = 0 \qquad (3)$$

als neue Grundgleichung für umkehrbare Processe.

Für endliche Zustandsänderungen giebt diefs nach der Division mit T

$$\int \frac{dQ + dH - dH'}{T} + \int dZ = 0 \qquad (4)$$

und hieraus für einen umkehrbaren Kreisprocefs

$$\int \frac{dH - dH'}{T} = 0.$$

1) Also auch bei Isomerien und z. B. bei den drei Dämpfen des Schwefels, welche in aller Strenge als drei chemisch verschiedene Körper aufzufassen sind.

2) Indem wir für den gegenwärtigen Zweck festsetzen, dafs die Disgregation der mathematische Ausdruck der Anordnung der Bestandtheile bleiben soll.

Diese Bedingung giebt keinen näheren Aufschlufs über das Verhältnifs des wahren Wärmeinhaltes zur Disgregation. Dagegen folgt, weil man dH' als einen Theil der bei der Zustandsänderung von der Wärme geleisteten Arbeit aufzufassen hat, aus dem Satze (A) direct:

(C) *Wenn durch ein und denselben Molecularprocefs in einem System von Körpern bei verschiedenen Temperaturen eine Aenderung des Wärmeinhaltes hervorgebracht wird, so ist die Aenderung der jedesmaligen Temperatur proportional.*

Beispiel. Vergleicht man (3 vol H + 1 vol N) mit (2 vol NH_3) bei den Temperaturen T_1 und T_2, nennt den wahren Wärmegehalt des Gemenges H' und der Verbindung H'', und markirt die letztern Buchstaben den Temperaturen entsprechend als H'_1 resp. H'_2, so ist

$$\frac{H'_1 - H''_1}{H'_2 - H''_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

ein Satz, der mit der für die einzelnen Gase angenommenen Constanz der Wärmecapacität vollkommen übereinstimmt.

Der Satz (C) ist, wie ich glaube, die einzige allgemeine Folgerung, die man, ohne für concrete Fälle besondere Annahmen zu machen, für die vorliegende Frage aus dem Satze (A) ziehen kann.

Die Summe ($dQ + dH - dH'$) in Gleichung (4) ist die abgegebene Wärme + der überhaupt stattfindenden Wärmezunahme, vermindert um diejenige Wärme, welche nicht aus Arbeit, sondern aus Wärme entsteht, also ganz dasselbe, was bei Clausius die Summe ($dQ + dH$), nämlich die aus Arbeit entstandene Wärme. Die Folgerungen, welche Clausius aus (4) gezogen hat, gelten also, so weit sie die aus Arbeit entstandene Wärme betreffen, ohne alle Aenderung, und die Resultate der vorstehenden Entwicklung lassen sich in das System der Aequivalenzlehre ohne weitere Folge einschieben, als dafs der Betrachtung einzelner Fälle

gröfsere Freiheit gelassen wird. Für Processe mit uncompensirten Verwandlungen lautet die Gleichung

$$\int \frac{dQ + dH - dH}{T} + \int dZ > 0 \qquad (5)$$

und der in ihr liegende Satz behält seine alte Form.

VII. *Beobachtungen über amorphen Schwefel; von Rudolph Weber.*

Der aus Auflösungen unterschwefligsaurer Salze durch Säuren abgeschiedene Schwefel ist, wie bereits Fritsche[1]) 1837 nachgewiesen, weich, zähe und wird mit fetten Oelen in Berührung nach kurzer Zeit krystallinisch. Nach Selmi's[2]) Beobachtungen kann er mit Wasser zu einer Emulsion vereinigt werden und löst sich in Schwefelkohlenstoff auf. Den durch Zersetzung gröfserer Mengen des Natronsalzes als vollständig dünnflüssiges Liquidum dargestellten Schwefel habe ich[3]) bezüglich seines Verhaltens in der Wärme bereits früher untersucht und habe nachgewiesen, dafs er im Dampfbade unter Wärmeentbindung krystallinisch wird, sich hier ähnlich wie der durch rasches Abkühlen bereitete weiche Schwefel verhält. Auch wurde beobachtet, dafs durch Verdunsten seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff amorpher, in dieser Flüssigkeit unlöslicher Schwefel gebildet wird, welcher bei 100° zusammensintert und in die krystallinische Modification übergeht.

Die nachstehend beschriebenen Beobachtungen beziehen sich zum Theil auf den weichen Schwefel und diese schliefsen an meine früheren diesen Gegenstand betreffenden Mittheilungen an.

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 457.
2) Erdm. Journ. Bd. 57, S. 49. Liebig's Jahresb. Bd. 8, S. 302.
3) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 130.

Zur Darstellung des dünnflüssigen Schwefels vermischt man eine Auflösung von 1 Theil unterschwefligsauren Natron in etwa $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theilen Wasser unter Umrühren mit Salzsäure. Die Wärme hat einen ungünstigen Einfluſs auf den Prozeſs; sie schmälert die Ausbeute an flüssigem Schwefel und bewirkt, daſs sich vorwiegend Schwefel in fester Form abscheidet.

Ein gutes Resultat wird erhalten, wenn die Temperatur der Flüssigkeit etwa 10° beträgt. Der ölartige Schwefel hat sich zum Theil nach Verlauf von 1 Stunde abgesetzt. Man gieſst die über demselben stehende saure Flüssigkeit ab und trennt ihn durch Abpressen mittelst Leinwand von den bereits fest gewordenen Antheilen. Aus der sauren Flüssigkeit sondert sich meistens später noch flüssiger Schwefel ab; die letzten nach 24 Stunden abgesetzten Niederschläge sind krustenartig.

Der abgepreſste Schwefel ist kurz nach seiner Darstellung meistens vollständig flüssig. Er hat die Farbe und Consistenz des Eigelbs und zeigt eine spiegelglänzende Oberfläche. Sein specifisches Gewicht, durch Wägung desselben in einer auf beiden Seiten fein ausgespitzten Glasröhre von vorher ermitteltem Wasserinhalte bestimmt, wurde bei drei Versuchen gefunden: 1,920; 1,927; 1,926. Bei der Untersuchung einer bereits verdickten Masse wurde die Zahl 1,931 ermittelt. Die Dichten des flüssigen und des weichen, durch rasches Kühlen bereiteten Schwefels (für letztere fand Deville die Zahlen 1,919 — 1,928) sind hiernach fast gleich.

Der dünnflüssige Schwefel wird nach einigen Stunden consistenter. Es bildet sich auf der Oberfläche eine Haut und es scheiden sich auch im Innern feste krystallinische Absonderungen aus. Nach 24 Stunden ist die Masse vollständig erstarrt. Rasch erfolgt die Veränderung in der Wärme. Setzt man den in ein Reagensglas gegossenen Schwefel der Einwirkung der Dämpfe von kochendem Wasser aus, so wird die Masse unter Aufblähen bald fest und krystallinisch, und es findet, wie bereits früher angeführt, hierbei eine Wärmeentbindung statt, durch welche eine Er-

höhung der Temperatur des Schwefels um 4 bis 5° C. über den Siedepunkt des Wassers bewirkt wird. In Schwefelkohlenstoff löst sich der frisch bereitete, abgepreſste, liquide Schwefel fast ohne Rückstand auf; dagegen hinterläſst der bei der Verdunstung des Lösungsmittels sich ausscheidende Schwefel ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches Residuum, welches, wie ich früher nachgewiesen habe [1]), sich wie die von Magnus mit dem Namen krümlicher Schwefel belegte Varietät verhält.

Der aus dem abgepreſsten öligen Schwefel gebildete feste Schwefel enthält, je nachdem das Erstarren von Statten gegangen, verschiedene Quantitäten unlöslichen Schwefels. Es resultirt nämlich, wenn das Erstarren einer in einem Schälchen enthaltenen Portion von 3 bis 4 Grm. ruhig erfolgt, eine fast vollständig lösliche Masse. Wenn dagegen der in eine Reibschale gegossene Schwefel andauernd gerührt wird, bis die Masse eine zähflüssige, terpentinartige Consistenz angenommen hat, so löst sie sich zum Theil zwar noch in Schwefelkohlenstoff auf, aber es sondert sich dann eine ölige, mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Flüssigkeit in reichlicher Menge ab, welche nach kurzer Zeit in eine feste oder pulverförmige Masse übergeht, je nachdem dieselbe sich selbst überlassen, oder bis zum Erstarren umgerührt wird. Der aus der Reibschale entfernte zähe Schwefel zeigt beim Kneten zwischen den Fingern bei einem gewissen Grade der Consistenz plötzlich eine starke Erwärmung. Das Product wird dabei hart, brüchig, krystallinisch und ergiebt nun beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff eine geringere Menge unlöslichen Schwefels. Einen ähnlichen Einfluſs wie das mechanische Zerrühren scheint die feine Vertheilung des weichen Schwefels in Flüssigkeiten auszuüben. Der nach Absonderung der gröſseren Portion des ölartigen Schwefels aus der sauren Lösung des Natronsalzes in dünnen Krusten abgesetzte, feste, körnige Schwefel enthält zuweilen erhebliche Mengen, bis 36 Proc., unlöslichen

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 130.

Schwefels. Andere Portionen waren dagegen gröfstentheils auflöslich.

Diese Versuche sprechen gegen die Annahme, der unlösliche Schwefel sey ein unmittelbares Zersetzungsprodukt der unterschwefligen Säure. Ein erheblicher Theil des Schwefels sondert sich vielmehr bei diesem Vorgange in einem deratigen Zustande ab, dafs aus demselben je nach den äufseren Einflüssen eine gröfsere oder geringere Menge von unlöslichem, amorphen Schwefel gebildet werden kann. Der in der Kälte flüssige Schwefel ist ein brauchbares Material zum Studium der Bedingungen der Bildung von amorphem Schwefel. Es wird aus diesem Materiale durch einen anderen Vorgang als durch den bekannten Abkühlungsprozefs amorpher Schwefel gebildet; die Beschleunigung des Erstarrens der flüssigen Masse spielt auch bei diesem Vorgange eine Rolle. Der hierbei entstandene amorphe Schwefel geht wie der durch rasche Abkühlung bereitete unter Wärmeentbindung in den krystallinischen Zustand über und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Die negativen Resultate der Versuche, aus reinem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Schwefel zu erhalten, veranlafsten mich, den in Rede stehenden weichen Schwefel auf fremde Beimischungen zu prüfen. Die Untersuchung ergab, dafs dieser Körper geringe Mengen Wasserstoffsupersulfid enthält. Der weiche Schwefel riecht mehr oder weniger stark nach dem Supersulfide; er blähet sich beim Erwärmen auf und entwickelt dann Schwefelwasserstoffgas. Zur Ermittlung der Menge dieser dem Schwefel beigemengten Substanz wurde eine gewogene Quantität des in einem Retörtchen befindlichen flüssigen Schwefels erhitzt und das entbundene Gas in eine luftdicht angeschlossene, etwas Bleilösung enthaltende Vorlage geleitet. Aus dem erhaltenen Schwefelblei ergab sich die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs, wie folgt:

Gewicht des weichen Schwefels	Schwefelblei	HS-Gehalt des Schwefels
3,680 Grm.	0,046 Grm.	0,16 Proc.
5,603 »	0,072 »	0,17 »

Oefter haben Portionen des weichen Schwefels einen intensiveren Geruch nach dem Supersulfide als andere; wahrscheinlich ist der verschiedene Gehalt an diesem Stoffe die Ursache davon. Die Ansicht, dafs dieser Körper auf die Erhaltung des liquiden Zustandes influirt, wird durch die Thatsache gestützt, dafs stark nach dem Supersulfide riechende Partien des weichen Schwefels liquider sind und sich länger als andere flüssig erhalten.

Ob das Supersulfid durch Zerlegung der unterschwefligen Säure entsteht, oder aus geringen Beimischungen des Natronsalzes sich erzeugt, lasse ich vorläufig dahingestellt.

Es liegt die Frage nahe, ob nicht auch andere Körper einen ähnlichen Einflufs wie das Wasserstoffsupersulfid auf den Schwefel ausüben, resp. das Erstarren des Schwefels in demjenigen Zustande verzögern, in welchem derselbe die für jenen Zustand charakteristischen Wärmeerscheinungen zeigt, oder ob sich ein solcher Zustand dieses Körpers auch ohne Mitwirkung fremder Substanzen erzielen läfst.

Wie schon oben angeführt, gelang es nicht, reinen Schwefel in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Masse zu verwandeln; Schmelz- und Abkühlungsversuche auch des von Flüssigkeiten umgebenen Schwefels ergeben wohl sehr weichen, zähen, aber keinen liquiden Schwefel.

Auf die Consistenz des Schwefels influiren unter Umständen, wie bekannt, selbst kleine Mengen von Chlorschwefel, Brom, Jod; sie beeinflussen die Eigenschaften des Schwefels, indem sie unter gewissen Bedingungen das Erhärten desselben verzögern.

Nach Dietzenbacher's [1]) Beobachtungen wird der erhitzte Schwefel durch einen geringen Zusatz von Jod, Brom, Kohle, organischen Stoffen etc., auch durch Einwirkung des Chlors derart verändert, dafs er bei gewöhnlicher Tem-

1) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 644.

peratur sich lange zähe und weich erhält. Keller[1]) glaubt nach seinen Versuchen diesen Substanzen einen erheblichen Einfluſs auf die physikalischen Eigenschaften des Schwefels nicht beimessen zu können.

Ich habe über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen gemacht: Tropft man auf geschmolzenen, noch dünnflüssigen Schwefel etwas Chlorschwefel, etwa $\frac{1}{2}$ Proc. von dessen Gewicht, und erhitzt dann den Inhalt des Kolbens stärker, so wird derselbe zwar dickflüssiger, nimmt aber nicht die eigenthümliche Consistenz an, welche man beim stärkeren Erhitzen des gewöhnlichen, geschmolzenen Schwefels beobachtet. Die im dickflüssigen Zustande in Wasser gegossene Masse ist so weich, daſs die abgekühlten Fäden derselben in einander flieſsen. Sie ist nach vollständigem Erkalten terpentinartig, klebend, und die behufs Abtrocknens auf Flieſspapier gebrachte Masse haftet an demselben sehr fest. Durch gelindes Erwärmen wird sie noch weicher. Nach einigen Tagen ist sie wie gewöhnlicher gekühlter Schwefel erhärtet. Bringt man die weiche Masse in ein Dampfbad, so wird sie zuerst fast vollständig flüssig, dann fest, krystallinisch. Ein in dieselbe getauchtes Thermometer zeigt vor derem Erstarren eine um um etwa 2° über dem Siedepunkt des Bades liegende Temperatur an. Nach dem Erstarren sinkt das Thermometer wieder. Der mit Chlorschwefel versetzte, abgekühlte Schwefel verhält sich hier wie der gewöhnliche weiche Schwefel; er erfordert indessen für die Verwandlung eine etwas längere Zeit als der reine Schwefel und bleibt vor dem Erstarren länger flüssig. Wird der in Rede stehende weiche Schwefel in Schwefelkohlenstoff gebracht, so entsteht, namentlich beim gelinden Erwärmen, eine teigige, fadenziehende Masse; es löst sich ein Theil derselben auf und es verbleibt ein mit dem Lösungsmittel nicht mischbares, flüssiges Residuum von der Beschaffenheit des unlöslichen liquiden Schwefels, welches wie oben beschrieben, bei der Behandlung des weichen, aus unterschwefligsaurem Natron dargestellten Schwefels re-

1) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 58.

sultirt. Auch diese Masse wird bald fest; sie verwandelt sich beim Rühren in ein Pulver. Selbst der nach 24 Stunden bereits erhärtete Schwefel dieser Art giebt bei der Extraction jene flüssige, mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Substanz. Der mit $\frac{1}{2}$ Proc. Chlorschwefel geschmolzene, langsam erkaltete Schwefel ist fest, krystallisirt, und zeigt keine wesentlich abweichenden Eigenschaften. Jod, namentlich Brom, üben einen ähnlichen Einfluſs aus. Manche organische Substanzen, z. B. Fett, Paraffin färben bekanntlich den Schwefel beim Erhitzen sehr intensiv; sie bewirken, daſs derselbe nicht den Grad der Dickflüssigkeit wie reiner Schwefel annimmt.

Die genannten Stoffe modificiren die Eigenschaften des Schwefels insofern sie den Uebergang derselben aus dem weichen in den harten Zustand, welcher theils der krystallinischen, theils der amorphen Modification angehört, verzögern. Der Wasserstoffsupersulfid enthaltende, ölige und der mit Chlorschwefel erhitzte, rasch abgekühlte, weiche, schmierige Schwefel sind ähnliche Producte. Aus beiden kann auch der unlösliche Schwefel in liquider Form erhalten werden.

Die mit dem öligen Schwefel angestellten Versuche bezeichnen, soviel mir bekannt, einen neuen Weg zur Production von amorphem Schwefel. Die Beobachtungen bezüglich der Entstehung desselben weisen darauf hin, daſs die amorphe Modification des Schwefels sich bildet, wenn der Uebergang des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Schwefels in den festen Zustand rasch von Statten geht. Dieser Proceſs hat sich indessen noch nicht derart bewerkstelligen lassen, daſs die Bildung von krystallisirtem Schwefel ausgeschlossen ist. Der bekannte Prozeſs der raschen Abkühlung des über seinen Schmelzpunkt erhitzten, zähen Schwefels, liefert erfahrungsmäſsig den günstigsten Effect, wenn die Erkaltung möglichst rasch stattfindet, wenn die Fäden des weichen Schwefels möglichst fein ausgezogen werden. Der ölige, aus dem unterschwefligsauren Natron bereitete Schwefel steht bezüglich seiner Wärmeverhältnisse dem über seinen Schmelz-

punkt erhitzten Schwefel nahe. Findet der Uebergang dieser liquiden Masse in den festen Zustand langsam statt, so bilden sich nur geringe Mengen von amorphem Schwefel; wird dagegen der Procefs durch mechanische Actionen beschleunigt, so resultirt aus diesem Producte amorpher Schwefel in reichlicher Menge. Auch die während längerer Zeit andauernde feine Vertheilung in Flüssigkeiten scheint die Bildung des amorphen Schwefels zu begünstigen; die aus der sauren Flüssigkeit später abgesetzten, zu Krusten erstarrten Sedimente enthalten mehr unlöslichen Schwefel als die zuerst rasch abgesonderten, zusammengeflossenen Partien.

Dafs krystallinischer Schwefel durch Contact mit Säuren, wie mehrfach behauptet wird, amorph werde, habe ich nicht bestätigt gefunden. Ich habe den löslichen Schwefel in der fein zertheiltesten Form, als Schwefelmilch, tagelang mit reiner, mäfsig concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter rauchender Salpetersäure, mit schwefliger Säure in Berührung gebracht, habe aber eine Umwandlung in unlöslichen Schwefel nicht wahrgenommen. Wenn die Versuche von Berthelot [1]), wobei eine Schmelzung des Schwefels in Berührung mit den genannten Stoffen stattgefunden hat, die Bildung von unlöslichem Schwefel ergeben, so ist wahrscheinlich die rasche Abkühlung nicht ohne Einflufs auf diesen Vorgang gewesen.

Wie durch den Einflufs der Wärme unter den oben erörterten Bedingungen amorpher Schwefel sich bildet, so entsteht derselbe auch bei chemischen Vorgängen. Es wird bekanntlich bei manchen Zersetzungen der Schwefel in dieser Modification abgesondert. Berthelot [2]) glaubte eine Gesetzmäfsigkeit bezüglich der Ausscheidung dieses Elementes in amorpher oder in krystallinischer Modification erkannt zu haben und hat den Satz ausgesprochen, dafs der den elektronegativen Theil einer Verbindung bildende Schwefel, z. B. im HS, nach deren Zersetzung im auflöslichen, dafs dagegen der den elektropositiven Theil bildende Schwefel,

1) Liebig, Jahresbericht Bd. 11, S. 78, desgl. Bd. 16, S. 146.
2) *Ann. de chim.* (3) *T.* 49, *p.* 430.

z. B. in der SO_2, im unlöslichen Zustande sich abscheide. Die Beobachtungen von Cloëz [1]) sprechen entschieden gegen dieses Theorem.

Wäre das Berthelot'sche Princip begründet, so müfste der aus dem Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel krystallinisch, löslich seyn. Berthelot [2]) hat wahrgenommen, dafs bei der Zersetzung dieses Gases durch salpetrige Säure und andere Agentien auch unlöslicher Schwefel auftritt; er ist aber der Ansicht, dafs der Oxydationsprocefs die Ursache der Bildung der amorphen Modification sey.

Wenn man von der Zersetzung der Auflösung des Gases durch den galvanischen Strom absieht, so ist thatsächlich kein zur Zerlegung der wichtigsten Repräsentanten der den Schwefel als negativen Bestandtheil enthaltenden Verbindungen, Schwefelwasserstoff, lösliche Sulfurete, geeigneter Vorgang namhaft zu machen, welcher im Berthelot'schen Sinne nicht zu den Oxydations-Reactionen gehörte. Die oxydirend wirkenden Agentien transformiren aber den krystallisirten Schwefel durch Berührung nicht, wie der angeführte Versuch mit Schwefelmilch und verdünnter rauchender Salpetersäure leicht beweist, und der Einwand, dafs diese Säure den Schwefel möglicherweise im Momente seiner Abscheidung transformire, ist eine durch andere Thatsachen nicht unterstützte, willkührliche Hypothese. Wenn Berthelot [3]) zur Stütze seiner Theorie anführt, dafs Schwefelkohlenstoff bei unvollkommener Verbrennung amorphen Schwefel an feste Körper absetzt, so ist in Betracht zu ziehen, dafs bei diesem Vorgange eine rasche Abkühlung des Schwefeldampfes die Bildung des amorphen Schwefels bewirkt haben kann.

Gegen diese Hypothese spricht auch folgende Thatsache: Der aus Kaliumpolysulfuret mit sehr verdünnter rauchender Salpetersäure abgeschiedene Schwefel, welcher amorph seyn

1) Liebig, Jahresber. Bd. 11, S. 75, 78.
2) *Ann. de chim.* (3) *T.* 49, *p.* 468. Liebig, Jahresber. Bd. 10, S. 113.
3) *Ann. de chim.* (3) *T.* 49, *p.* 468 Liebig, Jahresber. Bd. 10 S. 113.

müfste, weil er durch oxydirend wirkende Agentien aus seiner Verbindung abgetrennt worden ist, enthielt 85 Proc. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel. Dieser Niederschlag ist indessen als ein Gemenge von Schwefel zu betrachten, welcher sich in Form von Schwefelmilch aus dem Polysulfurete durch Zusatz von Säuren unter Entbindung von Schwefelwasserstoff absondert, und demjenigen, welcher als amorpher Schwefel aus dem genannten Gase resultirt, denn bei der Zerlegung des Polysulfurets durch salpetrige Säure wird Schwefelwasserstoff nicht entwickelt. Es erklärt sich der Gehalt an amorphem Schwefel aus dem nicht zu vermeidenden Zersetzungsprocesse der den amorphen Schwefel liefernden, einfachen Verbindungen.

Der aus dem Schwefelwasserstoffgase durch Wasserstoff bindende Agentien abgesonderte Schwefel trägt im ausgeprägtesten Maafse den Charakter des amorphen Schwefels. Ich habe Schwefelwasserstoffwasser mit sehr verdünnter rauchender Salpetersäure vermischt; der dabei ausgeschiedene, fein zertheilte Schwefel liefs sich zu einer zähen Masse vereinigen, welche nur zum geringen Theile in Schwefelkohlenstoff sich auflöste. Ich habe dann das Gas in einem raschen Strome in Wasser geleitet, welches mit rauchender Salpetersäure vermischt worden ist, und den Schwefel in Form von Lappen erhalten, welche nach dem Abtrocknen mit Fliefspapier fast so zähe und dehnbar wie Kautschuk waren und selbst noch nach mehreren Tagen diese Eigenschaft zeigten. Bei der Behandlung derselben mit Schwefelkohlenstoff resultirte ein 74 Proc. betragender unlöslicher Rückstand. Ich habe den zähen, sorgfältig abgetrockneten Schwefel in ein Dampfbad gebracht und beobachtet, dafs derselbe fast vollständig flüssig, sodann fest wurde und dafs ein in den Schwefel gesenktes Thermometer während dessen Umbildung um 9° über den Siedepunkt des Bades stieg, später wieder sank. Zu Untersuchungen über das Verhalten des weichen amorphen Schwefels ist dieses Product geeigneter als der ausgegossene, gekühlte,

sogenannte γ Schwefel. Der aus einfach Schwefelkalium vermittelst salpetriger Säure abgeschiedene Schwefel verhält sich wie der aus Schwefelwasserstoff bereitete.

Bei anderen chemischen Vorgängen scheidet sich Schwefel bekanntlich in der löslichen Modification aus. Der durch spontane Zerlegung von Wasserstoffsupersulfid sich absondernde Schwefel ist löslich, krystallinisch; die Schwefelmilch besteht aus löslichem Schwefel. Zersetzt man, wie oben beschrieben, das einfach Schwefelkalium, so entsteht unlöslicher Schwefel; verwandelt man dasselbe durch Digestion mit Schwefel in Polysulfuret, so ergiebt sich dieser aufgenommene, durch Zusatz von Salzsäure wieder abgeschiedene Schwefel als auflöslicher Schwefel. Es kann daher der mit demselben Elemente, mit Wasserstoff, Kalium etc. vereinigte Schwefel in beiden Modificationen auftreten. Eine Gesetzmäfsigkeit bezüglich der Modification ist unzweifelhaft vorhanden. Die freilich nur wenig zahlreichen Beobachtungen sprechen dafür, dafs aus Verbindungen, bei welchen eine verhältnifsmäfsig starke Affinität waltet, aus Schwefelwasserstoff, einfachen Schwefelalkalien, der Schwefel in amorphem Zustande sich absondert, während er durch Zersetzung loserer Verbindungen, aus Supersulfiden, in der andern Form erhalten wird. Ob eine derartige Gesetzmäfsigkeit vorhanden ist, läfst sich indessen nur auf Grund einer eingehenden, in der bezeichneten Richtung unternommenen Untersuchung beurtheilen.

VIII. *Ein neuer Fundort des Meneghinit; von A. Frenzel,*

Assistent am metallurg. Laboratorium in Freiberg.

In dem Smirgel vom Ochsenkopf bei Schwarzenberg in Sachsen findet man dann und wann eingewachsene Partien eines Glanzes. Derselbe ist seines spärlichen Auftretens wegen bisher nicht gut untersucht und in Sammlungen als Problematicum oder unter falscher Benennung aufbewahrt worden.

Das Vorkommen selbst kennt man schon lange; so schreibt Friesleben 1828 in seinem Magazin für die Oryktographie von Sachsen, erstes Heft Seite 68, darüber Folgendes:

»Der Schmirgel, ohnweit des Ochsenkopfes zwischen Schwarzenberg und Bockau vorkommend, bricht mit grobkörnigem gemeinem Talk und kleinkörniger brauner Blende, auch einem noch nicht genüglich bestimmten metallischen Fossil, in einer Art Bleistein.«

Unlängst befand sich in der K. Mineralienniederlage zu Freiberg ein hübsches Handstück dieses Smirgels, welches ziemlich grofse Partien des fraglichen Glanzes zeigte. Das Stück war mit einer alten Sammlung angekauft und in derselben als Schwarzgültigerz (Fahlerz) etiquettirt. Da nun aber die physikalischen Kennzeichen zu auffallend documentirten, dafs kein Fahlerz vorlag, wurde eine Löthrohruntersuchung vorgenommen, wobei sich nur die drei Bestandtheile Blei, Antimon und Schwefel ergaben. Von dieser Zusammensetzung hat man nun nicht weniger als acht Mineralien und es mufste deshalb, um über die Natur des fraglichen Glanzes in das Reine zu kommen, zur quantitativen Analyse vorgeschritten werden.

Indem die Niederlage sehr wenig Material zur Analyse abgeben konnte, war es um so erfreulicher, dafs Hr. Prof. Weisbach die Güte hatte, ein ergiebiges Handstück zur

Disposition zu stellen, wodurch erstens eine Wiederholung der Analyse und zweites die Bestimmung des specifischen Gewichtes ermöglicht wurde. Die äufseren Kennzeichen des Glanzes sind folgende:

Metallischer Glanz, schwärzlichbleigraue Farbe, schwarzer und glänzender Strich. Die Härte gleich der des Kalkspathes, das specifische Gewicht 6,367. Mild. Von Krystallisation ist nichts wahrnehmbar, man kennt nur kleine derbe und eingesprengte Partien von dichtem ebenem Bruche. Zwei Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.
Blei	61,33	60,09
Kupfer	1,38	1,56
Eisen	nicht bestimmt	0,25
Antimon	19,60	19,11
Schwefel	17,04	18,22
	99,85	99,23.

Berechnet [1]) man aus den gefundenen Metallgehalten die Menge der betreffenden Schwefelverbindungen, so erhält man:

I.

70,80	Schwefelblei	enthaltend	9,48	Schwefel
2,35	Halbschwefelkupfer	»	0,47	»
27,30	Dreifachschwefelantimon	»	7,70	»
		Summe	17,65	Schwefel.

II.

69,37	Schwefelblei	enthaltend	9,28	Schwefel
1,95	Halbschwefelkupfer	»	0,39	»
0,39	Schwefeleisen	»	0,14	»
26,63	Dreifachschwefelantimon	»	7,52	»
		Summe	17,33	Schwefel.

Mithin ergiebt sich übereinstimmend aus beiden Analysen, dafs die Schwefelmenge des Antimon sich zu derjeni-

1) Zur Berechnung dienten folgende Atomgewichte:
Sb 122,00; Pb 103,50; Fe 28,00; Cu 31,70; S 16,00.

gen der Basen wie 3 : 3,87 oder nahezu wie 3 : 4 verhält. Es ist also die Formel des Minerals:

$$\acute{P}b^4 \overset{'''}{S}b,$$

welche erfordert

Blei	63,89
Antimon	18,82
Schwefel	17,29
	100,00.

Somit dürfte unser Glanz wohl mit dem von Bechi (1852) eingeführten *Meneghinit* identisch seyn, der auch im specifischen Gewicht (dieses ist 6,34 — 6,38 nach G. v. Rath) nahe steht.

Verschieden ist dagegen Structur und Farbe; während nämlich der toscanische Meneghinit nur faśrig oder in dünnen nadelförmigen monoklinen Krystallen bekannt ist, sah man den Meneghinit vom Ochsenkopf nur dicht. Daſs das Ansehen des letzteren ein etwas dunkleres, ist vielleicht nur eine Folge der abweichenden Struktur; eine Erscheinung, die man ja auch an anderen Mineralspecien kennt.

Der Gang der Analyse, bei welcher, da immer nur sehr geringe Mengen des Minerals zur Verwendung gelangten, alle Bestandtheile aus einer Portion bestimmt werden muſsten, war übrigens folgender:

Das gepulverte Mineral wurde mit Salpetersäure behandelt und, nach Abscheidung von Schwefel, Chlorwasserstoffsäure zugesetzt bis sämmtlicher Schwefel oxydirt war und sich kein Stickoxydgas mehr entwickelte. Nachdem die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausgefällt war, leitete man durch das Filter (*a*) Schwefelwasserstoff und fällte somit zugleich Blei, Kupfer und Antimon aus. Diese Schwefelmetalle wurden mit Schwefelkalium digerirt; aus der Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure das Schwefelantimon ausgefällt, dasselbe mit rauchender Salpetersäure oxydirt, eingedampft, geglüht und das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd bestimmt. Andererseits löste man das Schwefelblei und Schwefelkupfer in Königswasser und dampfte die Lösung mit Schwefelsäure zur Abscheidung des schwefelsauren Bleioxydes ein.

Aus diesem Filtrat wurde das Kupfer wieder durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das wenige Schwefelkupfer im Porcellanschälchen geglüht und das Kupferoxyd ausgewogen. Aus dem Filtrat (*a*) endlich fällte man, nach vorheriger Oxydation, das Eisenoxyd mit Ammoniak.

Arsen enhält das Mineral nicht, dagegen liefsen sich Spuren von Silber nachweisen.

Freiberg, den 6. Juni 1870.

IX. *Ueber Krystallwasser; von Fr. v. Kobell.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Berichten d. Münch. Akad. Juni 1870.)

Der Begriff von Krystallwasser ist von jeher ein wenig bestimmter gewesen und die Deutung dieses Wassers willkürlich und unklar. Es geht dieses schon daraus hervor, dafs man das leichte Entweichen als Kennzeichen solchen Wassers angiebt, dabei aber die Gränzen der Temperatur, die das Entweichen veranlafst, sehr weit auseinandergesetzt findet, von 0° bis über 200°. Zugleich sind manche bezüglichen Verhältnisse unberücksichtigt geblieben, worauf ich in einem früheren Aufsatz über das Wasser der Hydrosilicate [1]) hingewiesen habe. Ich will das dort Erwähnte in nachfolgenden Sätzen noch näher begründen und erörtern.

1) Es ist wohl unstreitbar, dafs die Species einer chemischen Verbindung, wenn man ihr einen Bestandtheil ganz oder partiell entzogen hat, nicht mehr dieselbe Species ist, die sie vorher war. Sie ist eine andere geworden oder unter Umständen auch ein Gemenge mehrerer anderer Species. Ebenso ist eine Species, welcher man einen Bestandtheil zugeführt hat, den sie vorher nicht oder nicht in einer solchen Quantität besafs, eine andere Species geworden als sie vor diesem Zuführen war.

1) Sitzungsb. d. math.-phys. Classe d. Akad. März 1869.

Dieses an und für sich klare Verhältnifs bestätigt der Wechsel der Krystallisation, welcher dabei mit der veränderten Mischung eintritt. Der rhombisch krystallisirende Pyrolusit wird, wenn ihm durch Glühen Sauerstoff entzogen wird, zum quadratisch krystallisirenden Hausmannit, das hexagonal krystallisirende Eisenoxyd wird durch Glühen mit Kohle, wobei es ebenfalls Sauerstoff abgiebt, zu Eisenoxydoxydul, welches tesseral krystallisirt; das klinorhombische Glaubersalz wird durch Entziehung seines Wassers zum rhombisch krystallisirenden Thenardit und ebenso die klinorhombische Soda durch den Wasserverlust beim Verwittern zum rhombisch krystallisirenden Thermonatrit. Das bei — 10° krystallisirende klinorhombische Hydrat des Chlornatriums zerfällt mit dem Wasserverlust schon bei 0° in Würfel des Chlornatriums.

2) Es ist daher eine Hydrat-Species A, welcher man das sogenannte Krystallwasser entzogen hat, nicht mehr die Species die es war; sie ist eine andere *B* geworden und das Krystallwasser von *A* gehört ebenso zur Constitution dieser *A* Species, wie alles Wasser, welches sie enthält, und zwar *zur chemischen Constitution,* denn als einen physischen Appendix kann man es nicht ansehen, wie das hygroskopische Wasser, dessen Menge sich mit dem Feuchtigkeitszustand der Luft fortwährend verändert.

Wenn man daher das Wasser, welches zum Bestehen einer Verbindung nothwendig ist, Constitutionswasser nennt, so ist für das Glaubersalz alles enthaltene Wasser Constitutionswasser, denn ohne dieses kann die Verbindung Glaubersalz nicht bestehen. Beim Verwittern dieses Salzes, ehe es zum wasserfreien Thenardit wird, bildet sich noch ein anderes Hydrat, Beudant's Exanthalose mit der Formel $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}} + 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}$; dabei gehen also vom Glaubersalz 8 Atom $\bar{\mathrm{H}}$ fort, offenbar als sogenanntes Krystallwasser, aber das bleibende Exanthalose ist nicht mehr Glaubersalz, sowenig als der wasserfreie Thenardit Exanthalose ist. Man verwechselt also hier Species, wenn man die Constitution des Glau-

bersalzes in der Constitution des Exanthalose und die des Exanthalose in der des Thenardit sehen will. Es ist gewifs, dafs gar oft der gesammte Wassergehalt einer Hydrat-Species sich nicht in eine befriedigende Formel fügt; construirt man aber diese nur mit einem Theil des Wassers und schreibt den Ueberschufs einfach mit der Zahl seiner Atome nebenhin, so geschieht es nur, weil man nicht weifs, wie dieser Ueberschufs in den näheren Verband zu bringen und weil man ihn doch nicht ignoriren kann. Das ist aber kein Grund, solches nicht unterzubringende Wasser als von eigenthümlichem Charakter zu bezeichnen, als nicht zum Wesen der betreffenden Verbindung gehörig, als ein indifferenter Einmengsel. Man kann mit derlei Formeln nur sagen wollen, was bei Zersetzung einer wasserhaltigen Species wird oder werden kann; natürlich bleibt ohne Angabe der dabei wirkenden Temperatur auch diese Darstellung mangelhaft.

3) Wenn das Losegebundenseyn, wie man sagt, das Krystallwasser charakterisirt, so ist solches Wasser, welches im Vacuum von Vitriolöl einem Hydrat entzogen wird, gewifs lose gebunden und also Krystallwasser. Da zeigt sich aber, dafs auf diesem Wege bald mehr oder weniger Wasser entzogen wird als durch gelinde erhöhte Temperatur. $\dot{N}a^2\overset{.....}{P} + 25\dot{H}$ zersetzt sich bei trockener Luft mit Wasserverlust zu $\dot{N}a^2\overset{.....}{P} + 15\dot{H}$; dieser Species können im Vacuum über Vitriolöl wieder 14 At. $\dot{H}$ entzogen werden. Ist die erste Quantität ein anderes Krystallwasser als die zweite? Ist bei den vielen vorkommenden Hydraten der schwefelsauren Magnesia das Krystallwasser, welches aus einer dieser Verbindungen etwas über 0° entweicht, ein anderes als das, welches bei 52° oder bei 132° entweicht? und wenn nicht, warum geht ein Theil bei 52° nicht fort, da doch in allen diesen Hydraten das gleiche $\dot{M}g\dddot{S}$ enthalten und die aushelfende Annahme eines basischen Wassers auch nicht wohl angeht. Nur in der bei Zersetzung solcher Hydrate stattfindenden Bildung verschiedener Species, deren Eigenschaften

verschieden wie ihre Krystallisation und die sich daher nicht mit derselben Leichtigkeit weiter zersetzen lassen als es bei der Species geschehen, aus der sie entstanden, nur darin kann der Grund des so verschiedenen Verhaltens bei Abgabe von Wasser liegen.

4) Alle chemischen Verbindungen sind nur unter gewissen Bedingungen existenzfähig und bei gleichen äufseren Verhältnissen ist die Fähigkeit des Bestehens für verschiedene Verbindungen verschieden. Der Thenardit $\dot{N}a\dddot{S}$ kann nur in *trockener* Luft existiren, mit Wasser befeuchtet hört er als Species auf, das Wasser tritt zu einer Mischung und die Species verwandelt sich mit Aenderung der Krystallisation und vieler Eigenschaften in eine wasserreichere und endlich in Glaubersalz. Umgekehrt kann das Glaubersalz nur in *feuchter* Luft bestehen und die Species hört auf zu seyn, wenn sie einer trockenen Luft preisgegeben, mit Abgabe von Wasser zu Thenardit zersetzt wird. Dafs Krystallisation und Amorphismus bei diesen Vorgängen auch eine Rolle spielen, ist sehr wahrscheinlich, und wenn gelinde gebrannter Gyps durch Aufnahme von Wasser dem ungebrannten wieder gleich wird, stark gebrannter aber das Wasser nicht wieder in gleicher Weise aufnimmt, so ist beim gelinden Brennen entweder ein amorpher Anhydrit oder nach Analogie ähnlicher Fälle ein anderes Hydrat des schwefelsauren Kalkes, als im Gyps, gebildet worden, ein Hydrat, welches bei Zuführung von Wasser wieder untergeht und zu einem anderen, nämlich zu Gyps, wird, während der durch starkes Brennen gebildete, rhombisch krystallisirende Anhydrit sich bei Zuführung von Wasser hält und nur bei lang andauernder Einwirkung der Umwandlung in Gyps nicht mehr widerstehen kann. Das sog. Krystallwasser kann daher auch nicht dadurch charakterisirt werden, dafs es bei Zersetzung einer Hydrat-Species, von dieser getrennt, unter günstigen Umständen mit der dadurch entstandenen zweiten Species wieder Verbindung eingeht und so die erste hergestellt wird. Es tritt diese Verbindung nur

dann ein, wenn diese zwei Species bei Zuführen von Wasser nicht existenzfähig ist, sie tritt aber nicht ein, wo dieses der Fall. Wenn der entwässerte Natrolith $\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$ das im entzogenen Wasser ($2\dot{H}$) wieder aufnimmt, wenn es ihm geboten wird, so ist das nur ein Zeichen, dafs die Species $\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$ im Wasser nicht existiren kann, während unter gleichen Verhältnissen die Species des entwässerten Prehnit unverändert bleibt. Ebenso kann die Species $\dot{Na}^2\dddot{P} + \dot{H}$, welche durch Wasserentziehung über Vitriolöl aus $\dot{Na}^2\dddot{P} + 25\dot{H}$ entstanden, in feuchter Luft nicht existiren, das Wasser verbindet sich mit ihr, sie nimmt jedoch nur 14 At. auf und wird zu $\dot{Na}^2\dddot{P} + 15\dot{H}$, nicht aber zu $\dot{Na}^2\dddot{P} + 25\dot{H}$, sollen die fehlenden 10 At. als ein anderes Krystallwasser angesehen werden, als die wieder aufgenommenen 15 At.?

5) Aus dem Gesagten geht hervor:

Krystallwasser ist nicht als ein specifisch charakterisirtes Wasser anzusehen, sondern einfach als Wasser, welches durch Zersetzung entweicht, wenn eine Hydrat-Species in eine andere wasserhaltige oder auch in eine wasserfreie übergeht. Die zweite entstandene Species, wenn sie noch Wasser enthält, kann dieses wieder in erhöhter Temperatur abgeben und zu einer dritten werden, die noch weniger oder auch gar kein Wasser enthält. Eine solche dritte Species verhält sich zur zweiten wie diese zur ersten, nur geht die Zersetzung nicht bei jeder gleich leicht vor sich, weil aufserdem keine Mittelspecies vorkommen könnten, wie es der Fall ist. Den Grund, warum eine erste Species einen Theil ihres Wasser leichter abgiebt, als die zweite, wenn sie zur dritten wird, den Grund dieses Verhaltens kennen wir nicht, wie wir den Grund der Eigenschaften der Körper überhaupt nicht kennen.

6) Wenn man die Vertretung einer Basis durch Wasser annimmt und damit übereinstimmendere Formeln nahestehender Mischungen erhält, so ist das ganz zweckmäfsig, das

Wasser aber, welches nicht als ein solcher basischer Vertreter dienen kann, steht nicht indifferent daneben, weil das in einer chemischen Verbindung nicht denkbar ist. Kann man ihm also nicht den Charakter als Vertreter einer Basis zuschreiben, so ist es als Vertreter einer Säure, als ein negatives Glied gegenüber der anderen Mischung zu betrachten, wie das auch bei den Hydraten $\mathrm{Ca}\dot{\text{Ħ}}$, $\mathrm{Ba}\dot{\text{Ħ}}$ usw. geschieht und weiter in $(\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}\dot{\text{Ħ}})\dot{\text{Ħ}}^{8}$, $(\dot{\mathrm{K}}\mathrm{a}\dot{\text{Ħ}})\dot{\text{Ħ}}^{4}$ usw. angedeutet werden kann.

Das ganze chemische Formelwesen bewegt sich auf hypothetischen Grundlagen und dient nur zur Vergleichung und Unterscheidung der verschiedenen Mischungen, zum Nachweis dessen, was sie gemein haben, zur Angabe der Reactionen, die man zu erwarten hat usw. Je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, die man verfolgt, können diese Formeln sehr mannigfaltig construirt werden und die moderne Chemie hat davon den ausgiebigsten Gebrauch gemacht. Wollte man in dieser Weise bei den complicirteren Mineralmischungen vorgehen, so liefsen sich auch für die Hydrate mit grofsem Wassergehalte Formeln construiren, welche diesem Wasser bestimmtere Plätze anwiesen, als gegenwärtig geschieht; für die Zwecke der Mineralogie wäre aber der Nutzen davon sehr zweifelhaft. Ich will die Berechtigung nicht anstreiten, das man für gewisse Speculationen die Formel $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\text{Ħ}}$ als

$$\begin{array}{l} \mathrm{OH} \\ \,| \\ \mathrm{SO_2} \\ \,| \\ \mathrm{O - Mg - OH} \end{array}$$

schreibe oder als

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{SO_2} \\ \mathrm{Mg} \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{O} \end{array}$$

oder als $\mathrm{HOSO_3}$, $\mathrm{SO_3MgO}$, MgOHO usw. [1]), ohne be-

1) E. Erlenmayer: Ueber das Halhydratwasser. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin. 1869. No. 11.

sondere Veranlassung ist aber $Mg\dddot{S} + \dot{H}$ gewifs vorzuziehen. Die modernen Formeln sind zunächst nach Bedürfnissen der organischen Chemie ausgebildet worden. Die Objecte dieser Chemie sind aber vielfach verschieden von denen, mit welchen die Mineralogie sich beschäftigt. Man erkennt das schon aus den eigenthümlichen Verhältnisse, dafs dort Mischungen von gleicher Zusammensetzung doch ganz verschieden seyn können, weil die absolute Zahl der Bildungsatome eine andere, wenn auch die relative die nämliche. Bei den Mineralmischungen wird man nur in einzelnen Fällen an dieses Verhältnifs erinnert. Ich habe vor längerer Zeit schon vielleicht zuerst angedeutet, dafs man damit einige Anomalien der Krystallisation erklären könne, indem ich den Dimorphismus von $\dot{Mn}\dddot{Mn}$ und $\dot{Fe}\dddot{Fe}$ als möglicherweise darin begründet bezeichnete, dafs erstere Verbindung eine andere absolute Zahl von Atomen einschliefse als die letztere, und wenn ich mich recht erinnere, hat man ähnliches für Diamant und Graphit gebraucht. Es beschränkt sich dieses aber auf einzelne Fälle und ist nicht experimental nachzuweisen, wie in der organischen Chemie.

Aber nicht nur die Objecte der Chemie überhaupt und die der Mineralogie, sondern auch die Zwecke dieser Wissenschaften sind vielfach andere. Die Chemie erforscht die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen durch fortwährende Darstellungen neuer Species, neuer künstlich combinirter Species, die meist in der Natur nicht vorkommen, oft auch unter dem Einflufs der allgemein waltenden Agentien der Luft, des Wassers, des Temperaturwechsels usw. gar nicht vorkommen oder bestehen könnten. Die Mineralogie beschäftigt sich nicht mit der Darstellung neuer Species, sie hat es auch nicht mit Abkömmlingen aus dem organischen Reich zu thun, sie hat die ursprünglich unorganischen Species, welche in der Natur vorkommen, zum Gegenstand des Studiums, und da haben sich für die Darstellung der Mischungen die bisher gebrauchten Formeln bewährt und geben *einfacher*, *unmittelbarer* und *bestimmter*

an als die modernen, was aus einer solchen Formel zu ersehen seyn soll [1]). Wenn erwähnt wird, es würden die Mineralogen, wenn sie ihre Formeln beibehalten, von der jüngeren Generation der Chemiker nicht mehr verstanden werden, so scheint mir dieses Bedenken nicht erheblich, denn wenn diese Generation Mineralogie treiben will, so wird sie auch die Formeln verstehen lernen, welche man in der Mineralogie für die zweckmäfsigeren hält.

X. *Experimentelle Prüfung des Neumann'schen Gesetzes über den Magnetismus der Rotationsellipsoïde; von E. Riecke.*

(Mitgetheilt von Hrn. Prof. Kohlrausch aus d. Nachrichten d. Götting. Gesellschaft, August 1870.)

Die allgemeinste Gestalt, für welche es bis jetzt gelungen ist den durch eine gegebene Scheidungskraft inducirten Magnetismus zu berechnen, ist das Rotationsellipsoïd. Neumann hat für den Fall, dafs in der Richtung der Rotationsaxe eine magnetische Scheidungskraft T auf ein homogenes Ellipsoïd vom Volumen v wirkt, den durch diese Kraft inducirten Magnetismus M unter der Form

$$M = \frac{kvT}{1+kP}$$

dargestellt.

Hier bedeutet P einen von dem Axenverhältnifs abhängigen Factor, welcher sich für sehr gestreckte Ellipsoïde der Null nähert. k ist die magnetische Constante der Substanz und kann nach der Formel betrachtet werden als der Magnetismus, welchen ein sehr dünner Stab von der Ein-

1) S. m. Abhandl. »Ueber die typischen Formeln usw.« Sitz.-Ber. d. math.-phys. Classe d. Akad. 7. Dec. 1867. (Ann. Bd. 134, S. 425).

heit des Volumens unter der magnetischen Scheidungskraft Eins annimmt.

Dieses Gesetz hat freilich in sofern eine Beschränkung erfahren, als durch die Untersuchungen Müller's und Weber's der Beweis geführt worden ist, dafs die Proportionalität zwischen Kraft und Magnetismus nur für schwächere Kräfte stattfindet, dafs also nur für diese die Gröfse *k* als constant betrachtet werden kann. Gerade dieser Fall ist aber von Interesse, und praktisch lassen sich Verhältnisse herstellen, in denen diese Gränze der Gültigkeit innegehalten wird und nichts destoweniger eine scharfe Messung der Kräfte und ihrer Wirkungen möglich ist. Eine Prüfung des Neumann'schen Gesetzes an der Erfahrung ist bis jetzt nicht vorgenommen, während dieselbe doch als sehr wichtig bezeichnet werden mufs, einmal weil dadurch eine Prüfung der diesem Gesetze zu Grunde liegenden Vorstellungen über die Natur des Magnetismus erreicht wird, und zweitens, weil man praktisch oft in der Lage ist, das Gesetz als Näherungsregel anzuwenden.

Einer solchen Prüfung hat sich Hr. Riecke unterzogen und ich theile hier die vorläufigen Resultate seiner im physikalischen Institut hieselbst unternommenen, nur durch die Zeitverhältnisse vor ihrer letzten Vollendung unterbrochenen Untersuchung mit.

Es wurden durch Hrn. Mechanikus Apel nach Zeichnung sieben Ellipsoïde von verschiedenem Volumen und Axenverhältnifs hergestellt, das Volumen zwischen 40 und 180 Cub. Cm., das Axenverhältnifs zwischen 4 und 12 wechselnd. Alle Stücke waren aus einem und demselben Stabe weichsten Schmiedeisens gedreht, und zwar, um eine etwaige locale Verschiedenheit zu eliminiren, in einer, nach den Axenverhältnissen möglichst wechselnden Reihenfolge. Diese schwierige Herstellung ist von Hrn. Apel in sehr befriedigender Weise ausgeführt worden, wie sich nachher aus dem nach den gemessenen Axen berechneten und dem durch den Gewichtsverlust im Wasser beobachteten Volumen ergab. Dafs der Eisenstab gut homogen war, folgt aus

der Uebereinstimmung der specifischen Gewichte, die nur zwischen 7,774 und 7,786 schwanken.

Nach Weber's Methode (Abh. der Soc. 6. Band) wurden die durch die verticale Componente des Erdmagnetismus in den Ellipsoïden inducirten magnetischen Momente gemessen, was bekanntlich durch den galvanischen Strom geschieht, welchen im Augenblick des Entstehens dieser Magnetismus in einer Drahtspirale inducirt. Diese Methode gewährt den Vortheil, erstens dafs man mit schwachen Kräften arbeitet, für welche die Abweichung der Gröfse k von einer Constanten noch nicht eintritt, und zweitens, dafs die Gröfse der Kraft selbst gar nicht bekannt zu seyn braucht, indem alle für die absolute Bestimmung nöthigen Zahlen aus den Dimensionen der Spirale und aus den Versuchszahlen selbst entnommen werden. Zugleich ist damit eine grofse Genauigkeit verbunden, die sich auch diefsmal bei den Beobachtungen ergeben hat.

Die Resultate von Hrn. Riecke's Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Ellipsoïde sind hier angeordnet nach dem Axenverhältnifs a (Rotationsaxe dividirt durch Aequatoraxe). Die römischen Ziffern bedeuten die Reihenfolge, in welcher die Stücke aus dem Stabe herausgeschnitten waren, v ist das Volumen in Cubikcentimetern, M der durch die Einheit der magnetisirenden Kraft in dem Ellipsoïde inducirte Magnetismus. Aus a, v und M ist dann die Neumann'sche Constante k berechnet.

No.	a	v	M	k
I	3,98	97700	95000	13,5
VII	4,93	126900	162200	14,6
II	5,93	146900	241100	17,5
V	6,94	174600	353500	18,4
III	8,86	44100	125000	21,6
VI	10,79	82900	297400	19,2
IV	12,04	55200	239600	25,4

Hieraus ist ersichtlich, dafs die Zahl k, welche nach der Theorie eine Constante der betreffenden Eisensorte

seyn soll, aus den Versuchen, nach Neumann's Formel berechnet, nicht constant ausfällt. Sie ergiebt sich aus dem gestrecktesten Ellipsoïd fast zweimal so grofs wie aus dem kürzesten. Es sind also die Voraussetzungen, aus denen Neumann das Gesetz des in einem Ellipsoïde inducirten Magnetismus entwickelt hat, in unserem Falle nicht in der Natur vorhanden gewesen. Ohne einer weiteren von Hrn. Riecke beabsichtigten theoretischen Verfolgung des Gegenstandes vorzugreifen, bemerke ich nur, dafs die für *k* gefundenen Zahlen sich, mit einziger Ausnahme der vorletzten, genau nach der Reihenfolge des Axenverhältnisses anordnen. Ein Zusammenhang des berechneten *k* mit dem Orte, an welchem das Ellipsoïd aus dem Stabe herausgeschnitten war, ist nicht zu erkennen, also eine Verschiedenheit der Eisensorten nicht zu vermuthen. Ebensowenig scheint eine Abhängigkeit von *v* vorhanden zu seyn.

XI. *Ueber einige hydro- und thermo-elektromotorische Kräfte, zurückgeführt auf Siemens'sches Widerstandsmaafs und Weber'sches Strommaafs; von F. Kohlrausch.*

(Aus d. Nachrichten d. Götting. Gesell. Aug. 1870.)

Die vorliegende Arbeit habe ich mit Hrn. A. Ammann gemeinsam ausgeführt. Sie betrifft die elektromotorischen Kräfte des Grove'schen und des Daniell'schen Elementes, der Combination Kupfer-Zink in verdünnter Schwefelsäure und der Thermo-elemente Neusilber-Kupfer, Kupfer-Eisen und Neusilber-Eisen. Wo nichts anderes bemerkt ist, sind die Bestimmungen nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode ausgeführt. Die elektromotorischen Kräfte e werden durchweg ausgedrückt nach dem Ohm'schen Gesetze $e = w \cdot i$, wobei der Widerstand w in Siemens'schen

Quecksilbereinheiten und die Stromstärke i in der von Weber eingeführten sogenannten magnetischen Stromeinheit ausgedrückt ist. Ich werde die so gemessenen elektromotorischen Kräfte kurz durch Siemens, Weber bezeichnen.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte der Hydroketten diente eine Tangentenbussole von 24 Windungen mit einem mittleren Durchmesser von 258,4 Millimeter. Die Windungen bildeten eine Lage mit rechteckigem Querschnitt von 27^{mm} breite und $9,4^{mm}$ Höhe. Die Magnetnadel war ein rechteckiger Magnet von 20^{mm} Länge mit angesetzten Zeigern.

Ich will eine für galvanometrische Bestimmungen häufig anwendbare *Formel* für eine solche Tangentenbussole, mit Rücksicht auf die Correction erster Ordnung mittheilen.

Nennt man r den mittleren Halbmesser der n kreisförmigen Windungen, die zusammen eine Lage mit rechteckigem Querschnitt von der Breite $2a$ und der Höhe $2b$ bilden, ist endlich $2l$ der Abstand der Pole der Nadel von einander (unter Pol den Schwerpunkt des freien einseitigen Magnetismus verstanden), so läfst sich die Stromstärke nach magnetischem Maafse durch Formel ausdrücken

$$i = \frac{rT}{2n\pi}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2} - \frac{1}{3}\frac{b^2}{r^2} - \frac{3}{4}\frac{l^2}{r^2}\right) \operatorname{tang}\varphi \left(1 + \frac{15}{4}\frac{l^2}{r^2}\sin^2\varphi\right).$$

Hier bedeutet T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus und φ den Ablenkungswinkel, welchen der Strom i hervorbringt. Vorausgesetzt ist, dafs a, b und l klein gegen r sind.

Die Intensität des Erdmagnetismus am Beobachtungsorte wurde mit derjenigen im hiesigen magnetischen Observatorium verglichen und demgemäfs aus der Säcularformel für Göttingen bestimmt. Es fand sich so $T = 1,902$. Als Polabstand der Nadel wurde 19^{mm} angenommen. Demnach war für diese Tangentenbussole

$$i = 1,631 \,.\, \operatorname{tang}\varphi\,(1 + 0,020 \,.\, \sin^2\varphi).$$

Als Rheostat diente eine Siemens'sche Scale, die mit neuen Etalons verglichen worden war.

Nach der Compensationsmethode fanden sich die elektromotorischen Kräfte:

1) Grove'sches Element, das heifst: Platie, concentr. Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,06 specifisches Gewicht, frisch amalgamirtes Zink

= 19,98 Siem. Web.

2) Daniell'sche Element, d. h. Kupfer, concentr. Kupfervitriol, Schwefelsäure, Zink (wie oben)

= 11,71 Siem. Web.

3) Kupfer, Schwefelsäure, Zink (wie oben)

= 10,82 Siem. Web.

Die erste elektromotorische Kraft des Grove'schen Elementes wurde aufserdem nach der sog. Ohm'schen Methode, durch Messung zweier Stromstärken mit Einschaltung verschiedener bekannter Widerstände = 19,09 Siem. Web. gefunden, worin sich die bekannte Schwächung der elektromotorischen Kraft durch den Strom selbst ausspricht, obwohl die angewandten Stromstärken nur 1,7 resp. 0,9 Web. betrugen.

Bei der Ohm'schen Methode werden die Fehler, welche bei dem Gebrauch einer längeren Nadel aus der *Ungültigkeit des Tangentengesetzes* entspringen, besonders empfindlich. Es mag daher bemerkt werden, dafs man sie vermeidet, wenn man zu den beiden Ausschlägen der Nadel complementare Winkel wählt. Verbunden mit der Regel für die Genauigkeit, dafs der eine Strom ungefähr die doppelte Stärke des andern haben soll, ergiebt sich hieraus dafs es am Vortheilhaftesten ist, Winkel von 35 und 55° anzuwenden, womit zugleich der dritten Bedingung einer möglichst genauen Strommessung genügt wird.

Die *thermo-elektromotorischen* Kräfte wurden durchaus nach der Compensationsmethode bestimmt. Mit Hülfe der im Vorigen bereits gemessenen elektromotorischen Kraft Grove und der grofsen Widerstände, welche auf der Siemens'schen Scale disponibel waren, wurde der Reductionsfactor eines sehr empfindlichen Spiegelgalvanometers auf Weber'sches Strommaafs festgestellt. Ein zweites Galva-

noskop mit astatischer Nadel sowie die Siemens'sche Scale diente bei den Versuchen selbst, um den Strom im Thermoelement auf Null zurückzuführen. Siemens'sche Etalons von 1 bis 4 Einheiten wurden in den Schliefsungszweig des Galvanometers eingeschaltet.

Der *Widerstand des Galvanometers* selbst wurde auf einfache Weise gemessen, indem man einmal das logarithmische Decrement λ der schwingenden Nadel bestimmte, wenn der Multiplicator in sich geschlossen war, und ferner das Decrement λ', nachdem in den Schliefsungskreis ein bekannter Widerstand w' hinzugefügt worden war; aufserdem war das logar. Decr. λ_0 bei geöffneter Kette bekannt. Dann ist nämlich der gesuchte Widerstand w des Multiplicators

$$w = w' \frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda - \lambda'}.$$

Die untersuchten Metalle waren in hartgezogenen Drähten von etwa 1^{mm} Durchmesser gegeben. Das Kupfer ist elektrolytisch dargestellt.

Die Resultate finden sich in folgenden Formeln. Wenn nämlich die eine Löthstelle eine Temperatur von etwa 16° C. hat, die andere gegen diese um eine Temperaturdifferenz t erwärmt wird, so wird nach den Beobachtungen die elektromotorische Kraft e dargestellt, als Einheit Siemens-Weber gesetzt

Neusilber Kupfer:

$$e = 0{,}0001549 \, . \, t + 0{,}000000291 \, . \, t^2$$

Kupfer Eisen:

$$e = 0{,}0000969 \, . \, t - 0{,}000000149 \, . \, t^2$$

Neusilber Eisen:

$$e = 0{,}0002476 \, . \, t + 0{,}000000196 \, . \, t^2.$$

Die sehr gute Uebereinstimmung dieser drei *durch Beobachtung* gefundenen Ausdrücke (der letztere ist fast genau die Summe der beiden ersteren) liefert zugleich eine Bestätigung des thermo-elektromotorischen Grundgesetzes. Die Differenzen sind kleiner als die möglichen Versuchsfehler.

Mit welcher Genauigkeit diese Ausdrücke die Beobachtungen selbst wiedergeben, zeigt folgende Vergleichung einiger durch Beobachtung erhaltener und nach den Formeln berechneter elektromotorischen Kräfte:

	t	e beob.	e ber.
Neusilber-Kupfer	59°,00	0,010156	0,010155
	38,27	0,006348	0,006356
	32,40	0,005335	0,005326
Kupfer-Eisen	51,07	0,004561	0,004560
	34,67	0,003193	0,003180
	29,77	0,002739	0,002752
Neusilber-Eisen	66,45	0,01725	0,01732
	55,75	0,01453	0,01441
	43,07	0,01105	0,01103
	32,80	0,00825	0,00833
	21,80	0,00546	0,00549

XII. *Das Leuchten der Wasserhämmer; von Prof. Lommel in Erlangen.*

(Aus d. Berichten d. Münch. Akademie, Mai 1870; vom Hrn. Verfasser übersandt.)

Es ist bekannt, dafs Geifsler'sche Röhren durch den Inductionsapparat auch dann zum Leuchten gebracht werden, wenn die Poldrähte nicht mit den Platinelektroden der Röhre in Berührung, sondern blofs um die Enden der Röhre gewickelt oder noch besser mit daselbst angebrachten Stanniolbelegungen verbunden sind. Dabei ist der Schliefsungskreis des Inductors durch die eingeschaltete nichtleitende Glasröhre unterbrochen, und die elektrische Strömung in der Röhre kann nur herrühren von der durch die Poldrähte auf den leitenden Inhalt ausgeübten Influenz.

Jede mit einem Gas oder Dampf von geringer Spannkraft angefüllte rings geschlossene Glasröhre mufs, in derselben Weise in den Inductionskreis eingeschaltet, das nämliche Verhalten zeigen. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit dem einen, sein oberes Ende mit dem andern Poldraht des Inductors verbindet, so leuchtet der luftleere Theil der Röhre mit dem grünlichen Lichte des Quecksilberdampfes. Man kann durch dieses Verfahren leicht prüfen, ob das Thermometer wirklich luftleer ist. Denn wenn es noch eine Spur von Luft enthält, so leuchtet die Röhre im röthlichen Lichte des Stickstoffs.

Diese Wirkung tritt selbst dann noch ein, wenn das eigentliche Thermometerrohr in eine weitere Glasröhre eingeschmolzen ist. Die von den Poldrähten ausgeübte Influenz wirkt mit Leichtigkeit auch durch diese zweite Glashülle hindurch. Solche Thermometer mit Glashülle (selbstverständlich ohne Scale) sind die einfachsten und wohlfeilsten Fluorescenzröhren. Versieht man die oben zugeschmolzene Glasumhüllung seitlich mit einem Ausgufs, so kann man sie mit der auf Fluorescenz zu prüfenden Flüssigkeit füllen und diese von innen heraus durch elektrisches Licht erleuchten. Dabei empfiehlt es sich, im Innern des Thermometerrohrs absichtlich eine Spur von Luft zurückzulassen, weil das Licht des Stickstoffs an Fluorescenz erregenden Strahlen reicher ist als dasjenige des Quecksilberdampfes.

Dieselben Wirkungen werden eben so gut auch durch die Holtz'sche Influenzmaschine hervorgebracht, wenn man ihre Conductoren durch Drähte mit den Enden der zu prüfenden Röhre in Verbindung setzt.

Ich versuchte nun, ob auch sogenannte »Wasserhämmer«, d. h. Glasröhren, welche mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt, durch Auskochen luftleer gemacht und dann zugeschmolzen sind, welche also blos eine Flüssigkeit und deren Dampf enthalten, auf dieselbe Weise zum Leuchten gebracht werden können.

Der Inductionsapparat brachte keine Wirkung hervor ohne Zweifel weil die von ihm gelieferte Elektricität eine zu geringe Spannung besafs.

Bei Anwendung der Influenzmaschine dagegen zeigte sich eine Lichterscheinung von unerwarteter Schönheit.

Die benutzten Wasserhämmer bestanden aus Röhren von 15 bis 23cm Länge und 10 bis 13mm lichter Weite; am einen Ende war eine Kugel von 3 bis 4cm Durchmesser angeschmolzen, welche durch einen verengerten Hals mit der Röhre in Verbindung stand. Die Kugel und das geschlossene Röhrenende waren mit Stanniolbelegungen versehen und diese durch Drähte mit den Conductoren der Influenzmaschine verbunden.

Wird nun die Maschine in Thätigkeit gesetzt und man entfernt ihre Elektroden so weit, dafs ein prasselnder Funkenstrom zwischen ihnen übergeht, so durchzuckt der horizontal gehaltene Wasserhammer in dem von Wasser freien Raum eine Art Wetterleuchten, ähnlich den breiten Flächenblitzen unserer Gewitter.

Entfernt man die Elektroden noch weiter, so springen nur noch nach Pausen stärkere Funken zwischen ihnen über; das Wetterleuchten im Wasserhammer dauert auch jetzt noch fort, aufserdem aber durchfährt die Röhre jedesmal im Momente der Entladung zwischen den Elektroden ein *prachtvoller scharf linienförmiger Lichtblitz.*

Die starke elektrische Entladung im Innern der rings geschlossenen, blofs eine Flüssigkeit und deren Dampf enthaltenden Glasröhre läfst sich, wie mir scheint, in folgender Weise leicht erklären. Sind die Elektroden der Maschine geöffnet, so können ihre beiden Elektricitäten durch die Drähte zu den Stanniolbelegungen des Wasserhammers übergehen; jede Belegung wirkt vertheilend und bindend durch die Glaswand auf den leitenden Inhalt der Röhre. Auf der Stanniolbelegung *A*, welche mit dem positiven Conductor der Maschine in Verbindung steht, häuft sich positive Elektricität an, indem sie eine entsprechende Menge negativer Elektricität im Innern bindet und ihrerseits von dieser gebunden wird: die gleichnamige positive Elektricität im Innern der Röhre dagegen wird nach dem Ende *B* hin abgestofsen. Ebenso treibt die Belegung *B*, welche vom negativen Conductor aus geladen wird, im Innern negative Elek-

tricität nach der Belegung *A*, und bindet selbst sich gegenüber eine entsprechende Menge positiver Elektricität. Durch diese unterbrochene Strömung positiver Elektricität von *A* nach *B*, negativer von *B* nach *A*, wird das »Wetterleuchten« hervorgebracht.

Haben aber nach einiger Zeit die auf den Staniolbelegungen angehäuften entgegengesetzten Elektricitäten eine hinlängliche Spannung erreicht, um die Luftstrecke zwischen den Elektroden der Maschine zu durchbrechen, so springt hier mit lebhaftem Knalle ein Funke über; gleichzeitig aber werden im Innern der Röhre die den Stanniolbelegungen gegenüber gefundenen Elektricitäten frei und vereinigen sich mit einander durch einen hellen Blitz. Bei dieser blitzähnlichen Entladung geht, wie sich aus der obigen Auseinandersetzung ergiebt, die positive Elektricität von *B* nach *A*, also entgegengesetzt jener Strömung, welche das Wetterleuchten bewirkt. Die Elektricitätsbewegung in der Röhe ist demnach eine *alternirende*; in der einen Richtung geht ein continuirlicher Ladungsstrom, dann erfolgt in entgegengesetzter Richtung eine momentane Entladung durch einen bis zu 23^{cm} langen Funken [1]).

Der Wasserhammer wirkt hienach in ganz ähnlicher Weise wie die Verstärkungsröhre oder wie die beiden Leidener Flaschen, welche man mit den Conductoren der Influenzmaschine zu verbinden pflegt, um verstärkte Funken zu erzielen. Die Belegungen an den Enden des Wasserhammers entsprechen den inneren Belegungen der beiden Leidener Flaschen, sein Inhalt aber den äufseren Belegungen nebst ihrer leitenden Verbindung. Die durch diese Verbindung erfolgende abwechselnde Ladung und Entladung der äufseren Belege kann natürlich, so lange die Verbindung ununterbrochen metallisch (etwa ein Stanniolstreifen) ist, nicht gesehen werden; sie wird aber sichtbar, wenn man auf eine Glasplatte Eisenfeile siebt und die beiden Flaschen auf diese mit zahlreichen Unterbrechungen versehene leitende

1) Aehnliches zeigt die oft von mir angewandte röhrenförmige *evacuirte Doppelflasche*, die nur verdünnte Luft, keine Flüssigkeit enthält. (Ann. Bd. 133, S. 153.)

Unterlage stellt[1]). Alsdann sieht man, während die Flaschen sich laden, zahlreiche Fünkchen zwischen den Eisenpartikelchen übergehen, und im Momente der Entladung zwischen den Elektroden fährt ein lebhafter Blitz an der Eisenfeile entlang von einem Aufsenbeleg zum anderen.

Die angewendeten Hämmer enthielten theils destillirtes Wasser, theils Wasser mit einem geringen Zusatz von Weingeist, theils gewöhnlichen Weingeist. In den mit destillirtem Wasser gefüllten erschienen die Blitze schön *purpurroth*, und zeigten im Spectroskop die drei Wasserstofflinien nebst der Natriumlinie. Wegen der Schmalheit der Blitze kann das Spectrum derselben auch ohne Anwendung eines Spaltes durch ein Prisma, welches man mit der brechenden Kante der Längsrichtung der Blitze parallel in der Hand hält, vollkommen scharf gesehen werden.

Die Funken hatten demnach durch Zersetzung des Wasserdampfes Wasserstoffgas entwickelt; nachdem etwa 500 Blitze durch den Wasserhammer sich entladen, verrieth sich die Anwesenheit eines Gases auch dadurch, dafs der Hammer nicht mehr klopfte. Das Wasser in den gebrauchten Wasserhämmern reagirte deutlich *alkalisch*, während es sich in den noch ungebrauchten aus demselben Glase und mit derselben Füllung verfertigten vollkommen neutral verhielt. Es deutet dieses Verhalten darauf hin, dafs auch das Glas durch die Entladung chemisch angegriffen wurde und Natron in Lösung ging; daher auch die Natriumlinie im Spectrum des Funkens.

Bei den Hämmern, welche Wasser mit Weingeist oder durchaus Weingeist enthielten, war der Blitz prachtvoll *hellgrün*. Sein Spectrum zeigte zwei rothe, eine gelbgrüne, eine sehr helle grüne, eine blaue und eine violette Linie. Die grüne ist die hellste, dann folgt der Lichtstärke nach die gelbgrüne, dann die blaue; die beiden rothen und die violette Linie sind weniger intensiv. Die helleren derselben erscheinen übrigens mehr als Streifen, welche nur an der dem rothen Ende des Spectrums zugewendeten Seite scharf

1) Eine andere Methode dazu ist die von mir Ann. Bd. 133, S. 163 Anmerk. beschriebene. P.

begränzt sind, und gegen das brechbarere Ende hin sich allmählig abschattiren. Mit einem Steinheil'schen Spectroskop untersucht, zeigte sich der gelbgrüne Streifen bei dem Theilstrich 62 der Scale (die Linie *D* bei 50 angenommen), der hellgrüne bei 78, der blaue bei 126. Die übrigen Linien, welche bei unmittelbarer Betrachtung durch ein in der Hand gehaltenes Prisma sehr deutlich hervortraten, erschienen im Spectroskop der Enge des Spaltes wegen zu lichtschwach, um eine Messung zuzulassen. Ueberhaupt war die Bestimmung der Lage der Linie wegen ihres nur momentanen Aufblitzens sehr schwierig, und die oben angegebenen Zahlen können daher keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen.

Dieses Spectrum, mit anderen bekannten verglichen, zeigte eine auffallende Uebereinstimmung mit demjenigen des grünlichen Theils der *Flamme des* Bunsen'schen *Brenners*. Diesem fehlen nur die rothen Linien, die übrigen Streifen haben dasselbe Aussehen und dieselbe Lage wie die oben beschriebenen. Wenn das Spectrum des grünlichen Kegels der Bunsen'schen Flamme wirklich einem Kohlenwasserstoff angehört, so hätten wir zu schliefsen, dafs in der Röhre durch Zersetzung des Weingeistes ein *Kohlenwasserstoff* gebildet worden sey. Jedenfalls verrieth sich, nachdem eine hinreichende Anzahl von Blitzen durch die Röhre gefahren war, die Anwesenheit eines Gases dadurch, dafs der Hammer nicht mehr klopfte. Die eudiometrische Analyse des gasigen Inhaltes, welche bis jetzt aus Mangel an hinreichendem Material noch nicht vorgenommen werden konnte, wird ohne Zweifel Aufklärung geben über die Natur des Gases, welchem das obige Spectrum zuzuschreiben ist. — Ob die eine der rothen Linien etwa mit der *C*-Linie des Wasserstoffs übereinstimme, konnte vorläufig nicht constatirt werden; jedenfalls war die blaugrüne *F*-Linie nicht vorhanden.

Der flüssige Inhalt der mit Weingeist gefüllten Hämmer reagirte merklich sauer; es hatten sich also wahrscheinlich, unter Mitwirkung des Natrons des Glases, organische Säu-

ren oder saure Salze derselben gebildet. Es zeigte sich ferner mit Chromsäure und Aether eine deutliche Reaction auf *Wasserstoffhyperoxyd.* Die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in den mit destillirtem Wasser gefüllten Röhren ist wohl durch die alkalische Beschaffenheit ihres Inhaltes verhindert worden.

Die genauere Feststellung dieser chemischen Vorgänge und der dabei entstandenen Producte mufs ebenfalls einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten werden.

Zum Schlusse dieser vorläufigen Notiz sey noch hingewiesen auf die von Kundt beobachteten *Spectra der Blitze.* Kundt konnte zwei Arten von Blitzspectren unterscheiden: *Bandenspectren*, bestehend aus einer grofsen Anzahl ziemlich schwacher, breiter und gleichmäfsig nahe aneinander liegender Bänder; mit *Linienspectren*, bestehend aus einer Anzahl scharf markirter heller Linien. In den Linienspectren traten hervor: *eine, zuweilen zwei Linien im äufsersten Roth, einige sehr helle Linien im Grün und einige etwas weniger helle im Blau.* Die Bandenspectren entsprachen dem röthlich-violetten Lichte der Flächenblitze, die Linienspectren dem stets mehr oder weniger weifsen Lichte der Zickzackblitze.

Die Aehnlichkeiten des zweiten von Kundt beobachteten Blitzspectrum mit demjenigen der weingeisthaltigen Wasserhämmer ist unverkennbar. Wir können daher hoffen, durch die Blitze der Wasserhämmer Aufklärung darüber zu erhalten, welchem Bestandtheil der Atmosphäre das Spectrum der Gewitterblitze zuzuschreiben ist.

XIII. *Ueber die galvanische Wärmewirkung an der Gränzfläche von Elektrolyten; von Carl Schultz-Sellack.*

Die Temperaturänderung, welche an der Gränzfläche verschiedener Metalle durch die von Peltier entdeckte Wärmewirkung des galvanischen Stromes entsteht, ist proportional der Stromesdichtigkeit, während die Wärmeentwicklung in den homogenen Leitern proportional dem Quadrat derselben ist. Messungen der Peltier'schen Wärmewirkung sind defshalb am besten indirect durch Combination von zwei gleichen, aber von dem Strom in entgegengesetzter Richtung durchflossenen Verbindungsstellen von Leitern zu erhalten.

v. Quintus-Icilius hat diese relative Temperaturänderung durch den Thermostrom gemessen, zu welchem dieselbe Veranlassung giebt. Moser[1]) hatte ein Luftthermometer, welches die Löthstelle der Metalle umgiebt, zum Nachweise der Peltier'schen Erscheinung benutzt; mit besserem Erfolge habe ich zu diesem Zweck ein *Differentialluftthermometer* angewendet. Dasselbe besteht aus zwei gleichen Kugeln mit eingekitteten Wismuth-Antimonstäben, welche durch ein enges horizontales Rohr verbunden sind, in dem sich ein Flüssigkeitsfaden befindet. Geht der Strom durch beide Löthstellen in gleichem Sinne, so heben sich die Wärmewirkungen auf, geht er in entgegengesetztem Sinne, so addiren sie sich.

Beiläufig sey bemerkt, dafs wenn die Luft in den Kugeln des Thermometers durch Wasserstoff ersetzt wird, viel geringere Werthe erhalten werden. Diefs ist in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Grove, welcher die schnellere Abkühlung in diesem Gase zuerst beobachtet hat. Auch für die plötzliche Erwärmung des elektrischen Thermometers durch die Condensatorentladung findet man bei Anwendung von Wasserstoff statt Luft viel geringere Werthe.

1) Dove's Repertorium.

An der Gränzfläche von Elektrolyten ist eine von der Stromesrichtung abhängige Wärmewirkung des galvanischen Stromes noch nicht beobachtet worden. Die verschiedene Erwärmung an den Elektroden des Voltameters ist nicht als eigenthümliche Wirkung des Stromes erwiesen. Da das Vorhandenseyn von Thermoströmen zwischen Elektrolyten festgestellt ist, so ist die Peltier'sche Erscheinung welche als Umkehr derselben gilt, bei denselben wohl zu erwarten. Die Gröfse der Peltier'schen Wärmewirkung scheint etwa im Verhältnifs der thermoelektrischen Kräfte der Metalle zu stehen; dasselbe für Elektrolyte angenommen, würde für die von Wild untersuchten Combinationen von Elektrolyten etwa die gleiche Wärmewirkung wie bei Wismuth-Antimon stattfinden. Bei dem ungeheuren specifischen Widerstand der Elektrolyte mufs indessen bei gleicher Stromesdichtigkeit die Wärmewirkung an der Gränzfläche sehr klein seyn gegen die Wärmeentwicklung innerhalb der Elektrolyte. Wegen der grofsen specifischen Wärme der Salzlösungen wird überdiefs durch die gleiche Wärmemenge eine geringere Temperaturänderung erzeugt.

Die negativen Resultate welche Du Bois-Reymond [1]) und Wild [2]) bei der Beobachtung mit Quecksilberthermometern erhielten, scheinen demnach sehr erklärlich. Als Thermostrom kann eine Temperaturänderung hier nicht direct beobachtet werden wegen der Polarisation, welche, wie Du Bois-Reymond gezeigt hat, an den Berührungsstellen verschiedener Elektrolyte auftritt.

Bei Anwendung von zwei gleichen Zellen, in welchen Salzlösungen von verschiedenem specifischen Gewicht vorsichtig über einander geschichtet sind, konnte ich in den Berührungsflächen der Elektrolyte durch ein Differentialluftthermometer oder durch Thermoelemente, welche durch sehr dünne Kautschuckmembranen von der Flüssigkeit isolirt sind, eine von der Richtung des hindurchgeleiteten Stromes abhängige relative Temperaturänderung an den beiden Berüh-

1) Berl. Monatsber. 1856, Juli.

2) Pogg. Ann Bd. CIII, S. 353.

rungsflächen beobachten. Die Stromesdichtigkeit mufs in der Berührungsfläche ziemlich grofs seyn.

Es wurden concentrirte Chlorcalciumlösung und Salmiaklösung von dem gleichen specifischen Widerstand angewendet. Der Apparat war so eingerichtet, dafs von der Elektrode, welche in die untere Flüssigkeit taucht, keine Gasblasen durch die obere Flüssigkeit aufsteigen und Mischung bewirken können. Die erhaltenen Werthe waren sehr klein und schwankend, der Sinn der Temperaturänderung aber entschieden: *stärkere* Erwärmung an der Berührungsfläche, durch welche der positive Strom *von der Chlorcalciumlösung zur Salmiaklösung* ging. Chlorcalciumlösung zu Salmiaklösung verhält sich also in dieser Beziehung wie Antimon zu Wismuth.

Zwischen denselben Lösungen erhält man in einem passenden Apparat einen Thermostrom, welcher an der erwärmten Berührungsfläche vom Salmiak zum Chlorcalcium gerichtet ist; seine elektromotorische Kraft ist bei 80° Temperaturdifferenz der Berührungsstellen fünfmal so grofs als die von Eisen-Neusilber bei gleicher Temperaturdifferenz. Die Wärmeentwickelung an der Berührungsfläche Chlorcalcium-Salmiak durch einen *galvanischen Strom* giebt also, wie in der Peltier'schen Erscheinung, zu einem *Thermostrom von entgegengesetzter Richtung* Veranlassung.

Es scheint indessen zweifelhaft, ob diese Wärmewirkung der Peltier'schen analog als primäre Wirkung des galvanischen Stromes zu betrachten sey. An der Gränzfläche der Elektrolyte findet bei verschiedener Stromesrichtung zwar stets dieselbe Zersetzung statt, es wird Chlor, Calcium, Ammonium ausgeschieden, aber die in der Gränzfläche aus den Jonen beider Elektrolyte secundär entstehenden Producte sind verschieden mit der Stromesrichtung. In dem einen Fall entsteht nun Chlorcalcium, in dem anderen Chlorammonium, oder: das Chlor bewegt sich, in Folge der Elektrolyse, in dem einen Fall zum Chlorcalcium hin, in dem anderen zum Chlorammonium hin. Die Wärmemengen, welche bei der Bildung dieser Verbindungen entstehen, werden aber verschieden seyn.

XIV. Zwei optische Beobachtungsmethoden; von C. Christiansen in Kopenhagen.

I. Mit dem gewöhnlichen Spectralapparate ist man im Stande, die einzelnen Farben des zu untersuchenden Lichtes wahrzunehmen; die Form des leuchtenden Körpers aber wird gleichsam verwischt; nur wenn das Licht beinahe monochromatisch ist, kann man durch geeigneter Einstellung die Form im Spectroskope beobachten. Diefs ist namentlich von Zöllner geschehen, um die Sonnenprotuberanzen zu sehen. Dasselbe Resultat erhält man aber ganz allgemein auf folgende Weise, selbst wenn die Lichtquelle ein continuirliches Spectrum giebt; es ist nur eine kleine, leicht ausführbare Aenderung des Spectroskopes nothwendig. Ich will nun kurz zeigen, wie ich eine gewöhnliche Gasflamme in jeder Farbe (monochromatisch) wahrnehme.

Man bilde durch eine Linse *A* ein Bild des Lichtes auf der Spalte des Collimators. Ohne Prisma sieht man dann durch das Fernrohr ein Bild des Spaltes, das zugleich ein Bild eines Durchschnittes des Flammenbildes ist. Wird aber der Spalt weiter von der Collimatorlinse entfernt, so wird das Bild des Lichtes nicht mehr auf dem Spalte, sondern in dem Collimatorrohr gebildet und man sieht nun ein Bild des ganzen Lichtes durch das Fernrohr.

Betrachten wir nun die Verhältnisse im Fernrohre. In diesem finden sich zwei Bilder. Das erste (nächst dem Objective) ist ein Bild des Spaltes, das zweite ein Bild des Lichtes. Wo das erste sich bildet, wird eine Blendung eingesetzt, die mit einem Spalt versehen ist, eben so grofs wie das Bild des Collimatorspaltes. Durch das Ocular sieht man natürlich das Bild der Flamme ganz wie früher.

Setzt man jetzt das Prisma wieder auf seinen Platz und stellt das Fernrohr wie gewöhnlich, so sieht man durch dasselbe ein monochromatisches Bild der ganzen Flamme. Rückt man die Linse hin und her, so kann man verschie-

dene Theile des Flammenbildes in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen; dreht man dagegen das Fernrohr, so sieht man immer ein Bild der Flamme, aber seine Farbe wechselt. Die Vergröfserung ist natürlich dieselbe wie beim Spectroskope in der gewöhnlichen Form.

Es scheint mir, dafs diese Beobachtungsmethode sich zu Sonnenobservationen besonders eigne. Die Linse *A* vertritt das Objectiv, das Spectroskop selbst das Ocular. Die atmosphärischen Verhältnisse der Sonne sind wahrscheinlich elementarer Art und ihre Beobachtung im monochromatischen Lichte wird deshalb vielleicht interessante Aufschlüsse geben.

II. Die neuesten Lehrbücher geben nur eine mathematische Darstellung der Lehre von der Entstehung der Bilder durch Hohlspiegel und Linsen. Es wird vorausgesetzt, dafs die Flächen kugelich sind, und man findet unter dieser Voraussetzung ihre optische Eigenschaften. In der neueren Zeit aber hat Foucault durch eine eigenthümliche Methode, die »*retouches locales*« gezeigt, dafs man jede erforderliche Figur darstellen kann, wenn man auf experimentelle Weise die Fehler des Apparats ermittelt. Die von ihm dazu gebrauchte Methode hat bekanntlich Töpler später erweitert und ausgebildet. Ob sie gleich in der Form, die Töpler ihr gegeben hat, ziemlich leicht anzuwenden ist, glaube ich doch, dafs man die folgende einfachere und directere nicht ganz unnütz finden wird.

Zuerst ihre Anwendung auf die Hohlspiegel. Es sey *KK* (Fig. 7 Taf. VI) ein solcher, dessen Centrum *C*; *P* sey der leuchtende Punkt und betrachten wir einen Strahl *PM*, der mit dem Radius *APC* einen Winkel φ einschliefst. Nach der Reflexion schneidet er den directen Strahl *PAC* in *Q* und es ist bekanntlich

$$\frac{1}{CP} - \frac{1}{CQ} = \frac{2\cos\varphi}{AC}.$$

Der Vereinigungspunkt liegt folglich *C* desto näher, je gröfser φ ist; wird dann ein Schirm *S*, der bei *Q* eine kleine Oeffnung hat, senkrecht zu *AC* aufgestellt, so sieht

man durch dieselbe in der Mitte des Spiegels einen weifsen Fleck, umgeben von einem schmalen weifsen Ringe, dessen Radius AM ist, beide durch einen dunkeln Raume von einander getrennt.

Bringt man den Schirm S dem Spiegel näher, so nimmt die Entfernung AB zu, der Fleck in der Mitte bei A bleibt aber ungeändert.

Dasselbe läfst sich leicht durch Projection darstellen, wenn man nur eine etwas starke Lichtquelle in P stellt. Betrachten wir demnächst die Linsen auf dieselbe Weise, und nehmen wir einen theoretisch einfachen Fall, um allzu schwierigen Rechnungen zu entgehen.

Es sey hier KK ein Theil einer Kugelfläche, die der Körper KKQ mit dem Brechungsverhältnisse n begränzt. P_1M sey ein dem Radius AC paralleler Strahl. Nach der Brechung schneidet er denselben verlängert in Q, und bezeichnen wir $\angle ACM$ mit φ, AC mit r und CQ mit f, so findet man leicht

$$\frac{r}{f} = \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi} - \cos\varphi.$$

Diese Gröfse wächst mit φ, es nimmt folglich f zu derselben Zeit ab; denkt man sich in Q einen Schirm aufgestellt wie früher, so zeigt sich die Fläche KK auf dieselbe Weise beleuchtet.

Hier ist aber noch die Farbenzerstreuung zu beachten. Um f constant zu halten, mufs n wachsen, wenn φ abnimmt; ein Strahl vom Punkt m, der A näher liegt als M, ist nur dann durch Q sichtbar, wenn sein Brechungsverhältnifs gröfser als n ist. Sieht man dann durch die Oeffnung bei Q die Stelle M mit rothem Lichte, so zeigt sich m zum Beispiel violett. Dieses Resultat erhält man wirklich, wenn das Licht von einem Punkte auf eine convexe Linse fällt. Man stelle den Schirm S im convergirenden Strahlenkegel zwischen der Linse und dem Vereinigungspunkt der Strahlen auf, ganz nahe dem letzten Punkte. Durch die kleine Oeffnung sieht man dann in der Mitte der Linse einen weifsen Fleck, umgeben von einem kreisförmigen Spectrum,

das Violett nach innen, das Roth nach aufsen. Wenn man statt des leuchtenden Punktes einen Spalt nimmt, sieht man wieder das circulare Spectrum, wozu jetzt aber noch ein weifser Durchmesser kommt. Bei schiefer Stellung der Spalte und Linse gewahrt man noch andere, zum Theil recht schöne Bilder auf der Linse.

Achromatische Linsen zeigen wesentlich dasselbe, nur tritt die bekannte apfelgrüne Farbe statt der Spectralfarben auf.

Auf dieselbe Weise kann man auch die Diffractionsapparate beobachten; man stelle nur einen Spalt oder ein Fraunhofer'sches Gitter im convergirenden Lichte auf und betrachte es durch eine kleine Oeffnung in dem in der Bildfläche aufgestellten Schirme.

XV. *Noch Einiges über Kohlrausch's Versuch zur Bestimmung des Verhätnisses der Wärmecapacitäten von Gasen; von L. Boltzmann.*

Dieser Versuch verdankt Hrn. Witte zwei Verbesserungen, die sich in der Folge als sehr nützlich erweisen dürften; nämlich das Manometer mit momentaner Communication und die Anwendung von Gefäfsen, die nicht wie Stiefel und Recipient der Luftpumpe durch einen verhältnifsmäfsig engen Kanal in Verbindung stehen. Was jedoch die Theorie des Versuches betrifft, so beging Hr. Witte ein Versehen. Um das Verhältnifs der Wärmecapacitäten zu bestimmen, denkt er sich nämlich (Pogg. Ann. Bd. 138, S. 158) ein Gas von der Temperatur t' bei constantem Drucke zur Temperatur t erwärmt und dann ohne Wärmezufuhr auf sein ursprüngliches Volumen comprimirt. Die Temperatur soll dabei auf t'' steigen. Er glaubt, dafs man ihm hierbei im Ganzen dieselbe Wärmemenge zuführen müsse, als wenn man es direct bei constantem Volum von der Anfangs-Tem-

peratur t' auf die Endtemperatur t'' erwärmen würde. Dieser Schlufs ist jedoch nicht erlaubt, da die zugeführte Wärme nicht blofs vom Anfangs- und Endzustande abhängt. Die vollständige Formel für das Verhältnifs der Wärmecapacitäten lautet vielmehr:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\log p' - \log p}{\log v - \log v'}, \qquad (1)$$

wobei c_p die Wärmecapacität bei constantem Drucke, c_v die bei constantem Volumen, p und v Druck und Volum zu Anfang, p' und v' zu Ende des Processes sind. (Siehe Zeuner's Wärmelehre Seite 131). Die Formel Witte's gilt nur als Annäherungsformel für kleine Compressionen (denn bei kleiner Compression wird der Unterschied beider Wärmemengen klein von der zweiten Ordnung) und man kann aus ihr keineswegs den Schlufs ziehen, dafs $\frac{c_p}{c_v}$ Function des Druckes oder der Temperatur sey, wie es Witte in einer späteren Abhandlung (d. Ann. Bd. 140, S. 657 und 658) thut. Vielmehr machen sowohl theoretische Betrachtungen, als auch die Experimente Regnault's wahrscheinlich, dafs $\frac{c_p}{c}$ nahezu constant ist, wenn gleich eine absolute Constanz für die in der Natur vorkommenden Gase natürlich nicht zu erwarten steht.

Die Ableitungsweise der Formel (1) setzt voraus, dafs der Kolben in jedem Momente unter demselben Drucke stehe, unter dem er stehen würde, wenn das Gas in dem Raume, den es augenblicklich erfüllt bei seiner (mittleren) Temperatur im Gleichgewicht wäre, dafs, wie man sich in der Wärmetheorie ausdrückt, der Druck gleich den Gegendruck ist. Ich habe nun nachgewiesen, dafs, wenn der vom Gase erfüllte Raum ein Cylinder ist, die Dichte der unmittelbar am Kolben anliegenden Gasschicht in jedem Augenblicke nur sehr wenig von der Dichte abweicht, die das Gas hätte, wenn es seinen Raum gleichförmig erfüllen würde; und da die Geschwindigkeit dieser Gasschicht gleich der Kolbengeschwindigkeit ist, so mufs auch der Druck,

unter dem der Kolben steht, nahe gleich dem Druck seyn, den das Gas bei seinem augenblicklichen Volumen und Temperatur ausüben würde, folglich ist auch die Arbeit in beiden Fällen nahe dieselbe. Die bei Ableitung der Gleichung (1) gemachten Voraussetzungen sind also dann nahe erfüllt. Die Behauptung Kurz's, dafs hierbei eine Verwechslung von Druck und Arbeit stattfinde, beruht auf einem Mifsverständnisse. Wenn ich dagegen in meiner früheren Abhandlung sagte: »Es wäre ein grober Irrthum« usw., so behauptete ich damit nicht, dafs Hr. Kurz wirklich in diesen Irrthum verfallen sey. Ich meinte blofs, dafs man beim Lesen des Schlusses seiner Abhandlung leicht zu diesem Irrthume verleitet werden könne. Wenn Hr. Kurz blofs ausdrücken wollte, dafs der Verbindungscanal zwischen Stiefel und Recipient in Kohlrausch's Versuche so eng war, dafs unter dem Kolben nahezu ein Vacuum entstand und daher die im Recipienten befindliche Luft in den leeren Raum ausströmte, so kann ich dem um so weniger entgegentreten, als mir die Weite dieses Verbindungscanals durchaus unbekannt ist. Möglicherweise war diefs die Ursache, weshalb Kohlenrausch den Werth $\frac{c_p}{c_v}$ zu klein erhielt; nur weshalb die Theorie die Temperaturerhöhung überhaupt läugnen sollte, begriff ich nicht. Schliefslich erlaube ich mir, für den Versuch Kohlrausch's folgende Form vorzuschlagen:

Das Gas befinde sich in einem einzigen cylindrischen Gefäfs, in das ein luftdicht schliefsender Kolben bei einigen Versuchen tiefer, bei anderen weniger tief eingesenkt wird. Nahe am Boden des Gefäfses seyen mehre Manometer angebracht, um den Druck sowohl im Momente des Endes der Kolbenbewegung als auch beliebige Zeit später bestimmen zu können. Kolben und Manometerhähne werden durch eine Maschinerie getrieben, um nicht nur die gröfste Uebereinstimmung bei den einzelnen Versuchen erzielen, sondern auch die Art und Weise der Kolbenbewegung genau bestimmen zu können. Die Zeitmomente könnten tele-

graphisch registrirt werden. Es ist dann der Druck in jedem Augenblicke nur wenig vom Gegendrucke verschieden und ihre Differenz könnte zu dem noch berechnet werden. Aufserdem könnte der Abkühlungscoëfficient für jedes Volumen des Gases besonders bestimmt werden. Auf diese Weise könnte vielleicht auch die Beantwortung der Frage versucht werden, wie rasch die Umsetzung der progressiven Bewegung der Moleküle in Bewegung der Atome gegeneinander (sogenannte intramolekulare) geschieht. Es ist zwar nicht wahrscheinlich, aber immerhin nicht aufserhalb des Bereiches der Möglichkeit, dafs diese Umsetzung eine längere Zeit beanspruche.

Graz, den 11. November 1870.

XVI. *Eine pseudoskopische und optometrische Figur; von H. Emsmann in Stettin.*

A. Der nicht unbedeutenden Anzahl bekannter *pseudoskopischer* Figuren erlaube ich mir eine hinzuzufügen, welche sehr verschiedenartige Eindrücke hervorbringt und daher von besonderem Interesse erscheint.

Es besteht die Figur (Fig. 6 Taf. VI) aus drei gleichen neben einander liegenden Quadraten (*a*), so dafs die Verlängerungen der Seiten des mittelsten derselben Seiten der nebenliegenden bilden; an den Seiten der Quadrate liegen einerseits sechs, andererseits vier gleiche Parallelogramme (*b* und *c*) in der Richtung derjenigen Diagonalen der Quadrate, welche die aneinander stofsenden Quadrate nicht verbinden; die Parallelogramme können leer oder durch parallele, in gleichem Abstande gezogene Linien, wie die Figur zeigt, getheilt seyn.

Fixirt man die Mitte der Figur und zwar am besten mit nur *einem* Auge, weil dann die Täuschung leichter, als

bei binocularem Sehen auftritt, so erhält man bei *verticaler* Stellung der Zeichnung, sobald die Parallelogramme (*b*) unten sind, den Eindruck, als ob drei aus *bb* gebildete Säulen mit den oberen Endflächen *a* vor zwei aus *cc* gebildeten Säulen ständen und zwar so, daſs bei den unteren Säulen die Kanten, welche zu den Diagonalen der Quadrate gehören, an denen diese nicht zusammenstoſsen, heraus-, die anderen aber zurücktreten, während es bei den oberen Säulen umgekehrt ist.

Denselben Eindruck erhält man auch, wenn man die Seitenparallelogramme b_1 und b_6 zudeckt. Alsdann stellt sich aber auch leicht der Anblick so dar, als ob die oberen Säulen mit den Quadraten (*a*) als untere Endfläche über die unteren, von den Parallelogrammen *bb* gebildeten Säulen hervorspringen, in welchem Falle das Vor- und Zurücktreten der Kanten gerade das Umgekehrte von dem vorher angegebenen ist. Hat man diese Vorstellung von der Zeichnung erst einmal gewonnen, so hält es auch nicht schwer den zuletzt angeführten Eindruck zu gewinnen, wenn die Parallelogramme b_1 und b_6 unbedeckt bleiben.

Kehrt man die Figur um und bringt *c* nach unten, *b* nach oben, so stellt sich bei unbedeckten Parallelogrammen b_1 und b_6 die Vorstellung, daſs die nun oberen Säulen *bb* über die nun unteren *cc* hervortreten, leichter ein, während die Eindrücke im Ganzen wieder dieselben, wie vorher sind.

Hält man die Figur nicht genau vertical, sondern so, daſs der untere Theil nach dem Beobachter convergirt, so stellt sich das Hervortreten der oberen Säulen über die unteren leichter ein und es ergiebt sich eine Lage, bei welcher die beiden Eindrücke — das Heraustreten der oberen, respective der unteren Säulen — mit gröſster Leichtigkeit wechseln, je nachdem die Convergenz vermindert oder vermehrt wird. In dieser bestimmten Lage, die ich die *labile* nennen möchte, treten alsdann dieselben Kanten-Gruppen hervor und zurück, so daſs die unteren und oberen Säulen gewissermaſsen Fortsetzungen von einander bilden, je-

doch mit einem Knick an der Stelle der Quadrate. Die Quadrate treten alsdann gewöhnlich hervor, wiewohl auch der umgekehrte Fall sich geltend macht.

Betrachtet man die Zeichnung in horizontaler Lage, so ist der Eindruck im Ganzen so, wie vorstehend angegeben wurde. Legt man jedoch die Figur quer, so dafs die Längsseiten der Parallelogramme nach rechts und links laufen, so treten — bei Fixation des mittleren Quadrats — die in Bezug auf die Quadrate gleichliegenden Kanten abwechselnd hervor und zurück, und zwar sind gewöhnlich diejenigen Kanten hervortretend, welche die Richtung derjenigen Diagonalen der Quadrate haben, in welcher diese nicht zusammenstofsen. Hierbei ist der Eindruck so, als ob beide Seiten zurücktreten und bei den Quadraten einen stumpfen Winkel bilden. Schwieriger stellt sich bei Fixation des mittleren Quadrates der umgekehrte Eindruck ein, nämlich ein Hervortreten der Kanten, welche durch die Berührungspunkte der Quadrate gehen. In diesem Falle traten die Seiten hervor und die Quadrate zurück. Es stimmt diefs mit der vorher als labil bezeichneten Lage der Zeichnung überein, indessen ist der jedesmalige Eindruck leichter festzuhalten.

Verschiebt man die Zeichnung nach rechts oder links bei ungeänderter Stellung des Auges, so dafs also der Fixationspunkt auf der Zeichnung nach der entgegengesetzten Richtung sich verschiebt, so erscheinen Treppenstufen. Sowie der Fixationspunkt durch die Quadrate rückt, tritt ein Wechsel in der Lage der Stufen an den beiden Seiten ein.

Dreht man die Zeichnung langsam, so gehen die beschriebenen Eindrücke in einander über.

B. Ist die Zeichnung mit Strichen versehen, wie es bei der vorliegenden der Fall ist, so bietet dieselbe aufserdem Gelegenheit zu *optometrischen* Versuchen.

Hält man die Zeichnung vertikal, so erscheinen in der Entfernung des deutlichen Sehens alle Linien scharf. Rückt man die Zeichnung dem Auge näher, so trüben sich bei Fixation des mittleren Quadrates alle Linien in gleicher

Weise; verlegt man den Fixationspunkt aus der Mitte, so trüben sich die näheren Linien mehr als die entfernteren und namentlich erscheinen die näheren breiter. Dasselbe tritt bei steigender Entfernung bis über die des deutlichen Sehens ein; jedoch sind, wenn nicht die Mitte fixirt wird die entfernteren Linien die trüberen und breiteren.

Liegt die Zeichnung horizontal, so erscheinen die Linien aufserhalb der Entfernung des deutlichen Sehens ungleich trübe und breit, und zwar sind, wenn die dem Beobachter zugewendete Seite der Figur noch aufserhalb des Fernepunktes liegt, die entfernteren, die trüberen und breiteren, während es umgekehrt ist, sobald auch die von dem Beobachter angewendete Seite der Figur innerhalb des Nähepunktes liegt.

Bisweilen erscheinen auch die Linien, welche in den Parallelogrammen gleiche Richtung haben, — wie es auch die bekannte Fliedner'sche Figur zeigt — in der einen Hälfte der Parallelogramme scharf begränzt, in der anderen trübe.

Wie man die Figur zur Bestimmung des Nähepunktes und Fernepunktes für jedes einzelne Auge benutzen kann, ist an sich klar.

XVII. *Ueber die Brechungsverhältnisse einer weingeistigen Lösung des Fuchsins; briefliche Mittheilung des Hrn. C. Christiansen.*

Kopenhagen, Nov. 1870.

— Erlauben Sie mir Ihnen hier mitzutheilen, dafs ich schon lange mit Untersuchungen über die Brechungsverhältnisse des rothen concentrirten Anilins (Fuchsins) beschäftigt bin und dabei sehr sonderbare Resultate erhalten habe. Indem ich mir vorbehalte später das Nähere darüber

zu veröffentlichen, gebe ich hier nur die Brechungsverhältnisse für eine weingeistige Auflösung, die 18,8 Proc. Anilin enthält.

Fraunhofer'sche Linien.	Brechungsverhältnifs.
B	1,450
C	1,502
D	1,561
F	1,312
G	1,285
H	1,312.

Das Brechungsverhältnifs nimmt zu von *B* bis *D* und ein wenig darüber, sinkt dann sehr geschwind bis *G*, und wächst von da ab wieder.

Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man ein sehr spitzes Prisma aus der Flüssigkeit bildet; betrachtet man einen beleuchteten Spalt dadurch, so sieht man die Farben in folgender Ordnung: Violett, Roth, Gelb, wo die letzte am meisten abgelenkt ist. Am einfachsten und schönsten zeigen sich die Consequenzen davon, wenn man die Hypothenusenfläche eines rechtwinkligen Prismas mit der Auflösung beleuchtet und das reflectirte Licht betrachtet. Man hat dann statt der Farben bei der Gränze der otalen Reflexion farbiges Licht, Rosenroth, Violett, Blau, Grün, unter allen Incidenzen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47

1870. ANNALEN №. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLI.

I. *Ueber die Elasticität des Eisens, Kupfers und Messings, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Temperatur;*

von F. Kohlrausch *und* F. E. Loomis.

(D. Ges. d. Wiss. z. Göttingen i. Ausz. mitgeth. den 7. Mai 1870.)

Nach Wertheim's Beobachtungen, die man anzuführen pflegt, wo der Einfluſs der Temperatur auf den Elasticitätsmodulus in Frage kommt, würden einige Substanzen, insbesondere das Eisen, ein Maximum der Elasticität in mittlerer Temperatur besitzen[1]). Der Beobachter selbst legt im Interesse theoretischer Betrachtungen über die bei den Schallschwingungen fester Körper frei werdende Wärme ein besonderes Gewicht auf das Resultat, daſs der Elasticitätsmodul des Eisens mit steigender Temperatur anfangs zunehme.

Nun widerspricht ohne Zweifel diese Zunahme und noch mehr das angebliche Maximum jeder Erwartung. In der That, so werthvoll das Material ist, welches Wertheim zur Kenntniſs der Elasticität geliefert hat, so hat er zur Untersuchung über den Einfluſs der Temperatur einen ungeeigneten Weg eingeschlagen. Er bestimmte nämlich die absoluten Elasticitätscoëfficienten durch Ausdehnung von Stäben und Drähten bei verschiedenen Temperaturen. Die Schwierigkeit einer solchen genauen Bestimmung, bei der es sich um Verlängerungen von etwa $1\frac{1}{2}^{mm}$ handelte, liegt auf der Hand. Dieselbe steigert sich noch für die hohen Temperaturen, weil diese mit Hülfe des unvollkommenen Erwärmungsapparates nicht längere Zeit constant erhalten werden konnten, und weil in Folge davon die durch Tem-

1) Diese Ann. Erg. Bd. 2, S. 61.

peraturschwankungen herbeigeführten Längenänderungen mit den von der geänderten Elasticität herrührenden ungefähr gleich grofs anzuschlagen sind. Wertheim selbst bezeichnet diese Versuche als weniger genau und nicht streng richtig (a. a. O. S. 17 und 18).

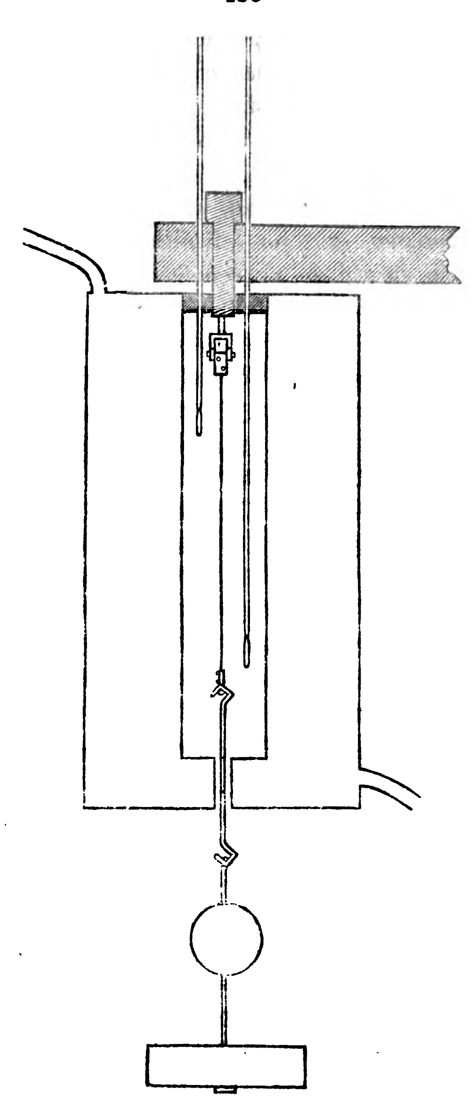
Bei der theoretischen und praktischen Bedeutung der Frage entschlossen wir uns dieselbe an den wichtigsten Metallen noch einmal zu untersuchen. Es hat sich bei den zwischen 0° und 90° angestellten Versuchen die Abhängigkeit der Elasticität von der Temperatur mit grofser Genauigkeit ergeben, und die Resultate lassen sich, wie man sehen wird, so genau durch Formeln darstellen, dafs eine genäherte Gültigkeit derselben erheblich über die Versuchsgränzen hinaus unbedenklich angenommen werden kann. Dabei hat insbesondere das Eisen eine äufserst gleichmäfsige Aenderung gezeigt, und es mag hervorgehoben werden, dafs durch die Nichtbestätigung von Wertheim's Resultaten der letzte Grund seiner Betrachtungen über die bei den Schallschwingungen frei werdende Wärme hinfällig wird[1]).

1. Apparate und Beobachtungsweise.

Wir haben wegen der sich darbietenden einfachsten und feinsten Beobachtungsmethode die *Torsionselasticität* untersucht. Wird ein oben befestigter, unten mit einem Gewichte beschwerter Draht in drehende Schwingungen versetzt, so liefert der reciproke Werth des Quadrates der Schwingungsdauer unmittelbar ein Maafs für den Torsionsmodulus des Drahtes, und bei der fast unbegränzten Feinheit dieser Beobachtungen lassen sich die Variationen der Elasticität mit grofser Schärfe bestimmen.

Zur praktischen Anwendung dieser Methode wurden folgende Einrichtungen getroffen (s. umstehende Figur in etwa $\frac{1}{4}$ natürlicher Gröfse). Der schwingende Körper bestand aus einem cylindrischen Bleigewicht mit verticaler Axe. Ueber demselben befindet sich an einem Messingstift ein Spiegel, zum Zwecke der Beobachtung mit Fernrohr

1) Vergl. diese Ann. Bd. 119, S. 367, 368.



und Scale. Der Draht ist an seinen zwei Enden zwischen Metallplatten eingeklemmt, von denen die untere durch ein Ypsilon-Lager mit dem Gewicht verbunden werden konnte, die obere ebenso mit einem Stift, der in einen Holzzapfen eingeschraubt ist. Letzterer war in einem soliden Wand-Stativ

drehbar befestigt. Durch Drehung des Zapfens mittels eines in der Figur weggelassenen Stiftes konnten dem Gewichte die Torsionsschwingungen mitgetheilt werden.

Der Raum, innerhalb dessen der Draht und noch eine beträchtliche Länge der Verbindungsstücke sich befanden, ist die cylindrische Durchsetzung eines Blechgefäfses, dessen äufserer Raum geheizt werden konnte. Zur Temperaturbestimmung wurden drei Thermometer angefertigt, deren Quecksilbergefäfse von der Theilung verschieden weit abstehen. Wenn die Theilung von 0 an aus dem Apparate herausragt, so ist das Quecksilbergefäfs des einen Thermometers in mittlerer Höhe des Drahtes neben demselben. Die beiden anderen Quecksilbergefäfse befinden sich symmetrisch an den beiden Enden des Drahtes. Nur die beiden letzteren Thermometer sind in der Figur gezeichnet. Die Ablesung der Thermometer geschah mit einem Fernrohre.

Das Blechgefäfs wurde auf allen Seiten mit einer etwa Centimeter dicken Hülle von Filz dicht umgeben. Diese Hülle verlangsamte die Wärmeabgabe in dem Maafse, dafs während der Abkühlung des zuvor mit Dampf erhitzten Apparates die Schwingungsdauer bei verschiedenen Temperaturen scharf beobachtet werden konnte. So erhielt man durch alternirende Beobachtung von Schwingungsdauer und Temperatur mittels der im folgenden Abschnitt auseinandergesetzten Reduction der Beobachtungen in kurzer Zeit ein vollständiges Bild der Elasticität des Drahtes bei verschiedenen Temperaturen. Die ein Mal vorkommende niedere Temperatur von 5° wurde durch Eis hervorgebracht.

2. Reduction der Beobachtungen.

An einem Beispiel soll zuerst die Berechnung dieser Versuche, in welche wegen der continuirlich abnehmenden Temperatur einige Correctionen eintreten, ausführlich gezeigt werden.

Die Schwingungsdauer wird nach der bekannten Gaufsschen Methode aus zwei Elongationszeiten gewonnen (deren

jede in unserem Falle auf sieben Durchgangsbeobachtungen des Fadenkreuzes durch die Ruhelage beruhte). Diese Elongationszeiten sind in der ersten Spalte von Tabelle I (siehe f. S.) enthalten. In der zweiten steht die Anzahl der zwischen diesen Zeiten verflossenen Schwingungen, in der dritten endlich die durch Division erhaltene Schwingungsdauer.

Die den einzelnen Schwingungsdauern entsprechende Temperatur (Spalte 4) wurde durch eine graphische Aufzeichnung aller Temperaturbeobachtungen erhalten. Zunächst wurde aus den gleichzeitig gemachten Ablesungen der drei Thermometer das arithmetische Mittel genommen und dieses dann mit der Zeit seiner Beobachtung als Abscisse auf Coordinatenpapier aufgetragen. Aus der Curve kann nun die Temperatur für einen beliebigen Augenblick mit einer Genauigkeit bis auf höchstens $0^{\circ},2$ in höheren und etwa $0^{\circ},1$ in den niedrigeren Temperaturen entnommen werden. Die Zahlen der 4. Spalte sind diese mittleren Temperaturen für die einzelnen Schwingungsdauern: Das heifst, sie geben den Stand der Thermometer in dem mittleren Augenblicke zwischen der Anfangs- und der End-Elongation.

In dem Beispiele sind die einzelnen Zeiträume so kurz, dafs die betreffenden Stücke der Curve als gerade angesehen werden können, und also die Temperatur des mittelsten Augenblicks gleich der mittleren Temperatur des Zeitraumes ist. Bei weiter auseinanderliegenden Beobachtungen ist der so erhaltene Werth etwas zu niedrig. Um ihn zu corrigiren nimmt man aufserdem das arithmetische Mittel der Anfangs- und Endtemperatur. Wenn dieses sich um die kleine Gröfse θ von der Temperatur des mittelsten Augenblicks unterscheidet, so ist, wie man leicht sieht, $+\frac{1}{3}\theta$ der letzteren hinzuzufügen.

1. Tabelle.

Elongationszeiten	Schwingungszahl	Schwingungsdauer	Temperatur. Abgelesen	Correction	Corrigirt
h m sec		sec	°	°	°
10 54 29,93	10	20,9970	79,4	— 3,06	76,34
57 59,90	9	20,9667	75,2	— 2,95	72,25
11 1 8,60	9	20,9422	71,8	— 2,83	68,97
4 17,08	24	20,9000	66,4	— 2,61	63,79
12 38,68	29	20,8559	58,8	— 2,28	56,52
22 43,50	25	20,8248	52,7	— 2,04	50,66
31 24,12	39	20,7849	46,7	— 1,78	44,92
44 54,73	36	20,7614	41,3	— 1,56	39,74
57 22,14	58	20,7352	36,4	— 1,36	35,04
12 17 24,78	92	20,7065	31,2	— 1,15	30,05
49 9,78	96	20,6861	27,0	— 1,00	26,00
1 22 15,65	15	20,6767	25,2	— 0,92	24,28
27 25,80					

Correction der Thermometerablesungen. Die Zahlen der vierten Spalte ergeben die wahre Temperatur des Drahtes, wenn 1. die Thermometer richtig sind, 2. die Temperatur der letzteren in jedem Augenblicke dieselbe ist wie diejenige des Raumes, in welchem sie hängen. Denn die Temperatur des sehr dünnen Drahtes ist merklich diejenige seiner Umgebung; das dickere Verbindungsstück mit dem Gewicht befindet sich hinlänglich weit in dem erwärmten Raume, um die durch Wärmeleitung in dem dünnen Draht entstehende Temperaturdifferenz vernachlässigen zu können. Da endlich der Stand des oberen oder unteren Thermometers von dem Mittel aus allen in den höchsten Temperaturen nur um etwa 2°,5 differirte, so kann das Mittel ohne merklichen Fehler als die Temperatur des Drahtes angesehen werden.

Nur müssen die obigen zwei Bedingungen erfüllt seyn, oder, da sie nicht erfüllt sind, so müssen die Ablesungen deswegen corrigirt werden.

Es wurden also erstens die drei Thermometer *calibrirt* und ihre *festen Punkte bestimmt.* Daraus wurden Tabellen berechnet, welche die Correctionen auf ein richtig gehendes

Quecksilberthermometer enthielten. Die drei Tabellen, zu einer einzigen vereinigt, geben dann die Correction an dem Mittelwerth aus den drei Ablesungen.

Zweitens folgen die Thermometer wegen der ziemlich *bedeutenden Quecksilbermasse* der Temperatur des Raumes nicht so vollständig, wie es von den dünnen Drähten vorausgesetzt werden kann. Nun ist nach bekannten Gesetzen die Wärmeabgabe, also auch die Aenderung der Temperatur eines Körpers, dem Unterschiede der letzteren gegen die Temperatur der Umgebung proportional. Da in unserem Falle die Geschwindigkeit der Temperaturänderung der Thermometer für jeden Augenblick bekannt ist, so braucht offenbar das Verhältnifs nur einmal bestimmt zu werden, um den Unterschied, das heifst die Correction der Ablesung berechnen zu können. Zu dieser Bestimmung wurde ein sehr feines Thermometer benutzt, dessen cylindrisches Quecksilbergefäfs einen Durchmesser von nur etwa 3^{mm} besafs und im Ganzen weniger als 1,5 Grm. Quecksilber fafste. Von diesem wurde angenommen, dafs es der Temperatur der sich langsam abkühlenden Luft bis auf einen zu vernachlässigenden Bruchtheil folgt, und mit ihm wurden die drei Thermometer unter ähnlichen Umständen wie die bei der Messung bestehenden verglichen. Alle drei nämlich wurden in gleicher Höhe wie das feine Thermometer in dem sich allmählich abkühlenden Hohlraume des Blechgefäfses angebracht, und nun gleichzeitige Ablesungen angestellt. Aufserdem waren sie auf gewöhnliche Weise in Wasser mit einander verglichen worden.

Aus diesen von H. Grotrian ausgeführten Beobachtungen ergab sich, dafs das Mittel aus den Ablesungen an unseren drei Thermometern um 2^0,02 hinter der Temperatur des kleinen zurückblieb, wenn die Geschwindigkeit der Abkühlung 1^0 in 1^{min} betrug. Die Correction der Ablesungen beträgt also

$$2{,}02 \cdot \frac{d\tau}{dt},$$

unter τ die Temperatur der Thermometer und unter t die

Zeit in Minuten verstanden. Hierdurch erhalten wir die Zahlen, welche die Anwendung von Thermometern mit so wenig Quecksilber wie das obige ergeben haben würde.

Eine dritte Correction endlich rührt davon her, dafs die Quecksilbersäule der Thermometer *von dem Theilstrich Null an aufwärts eine niedere Temperatur besafs*, weil sie aus dem Apparate hervorragte. Die mittlere Temperatur der herausragenden Säule zu bestimmen giebt es bis jetzt kein einfaches Mittel. Wir nehmen an, dafs sie zu drei Theilen die Lufttemperatur und zu einem Theile die innere Temperatur des Apparates besessen habe. Die Correction der Ablesung τ beträgt also, wenn τ_0 die Zimmertemperatur bedeutet,

$$\tfrac{3}{4}\,\tau\,(\tau - \tau_0)\,.\,0{,}00016.$$

Die Richtigkeit der Correctionen 2 und 3 wurde noch durch Control-Versuche geprüft und bestätigt.

Somit sind an den Ablesungen drei Correctionen anzubringen: Die erste, welche die gewöhnlichen Thermometerfehler betrifft, ist eine Function der Temperatur; die zweite, wegen der Masse des Quecksilbers, eine Function der Geschwindigkeit der Abkühlung; die dritte endlich, wegen der aus dem Apparate herausragenden Quecksilbersäule, hängt von dem Unterschiede der äufseren und inneren Temperatur ab. Nun aber herrschten bei allen Versuchsreihen nahe dieselben Verhältnisse. Die Zimmertemperatur differirte von ihrem Mittel um höchstens 5°, und in Folge davon ist die Abkühlungsgeschwindigkeit des Apparates innerhalb zu vernachlässigender Unterschiede nur von der inneren Temperatur abhängig, wie durch die Beobachtungen selbst bestätigt wird. So konnte aus einigen Versuchsreihen die wirkliche Abkühlungsgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen bestimmt werden, woraus dann durch Multiplication mit 2,02 (s. v. S.) die Correction selbst als Function der Temperatur sich ergab.

Ebenfalls konnte zur Berechnung der dritten Correction in der obigen Formel im Mittel für alle Versuche $\tau_0 = 20^0$ gesetzt werden.

Jetzt läfst sich das Geschäft der Correctionen dadurch sehr vereinfachen, dafs man alle drei in eine Tabelle zusammenfafst. Diese lautet dann

Ablesung	0°	10	20	30	40	50	60	70	80	90°
Correction	±0°,0[1])	−0,4	−0,7	−1,1	−1,5	−1,0	−2,3	−2,8	−3,1	−3°,2

Die Interpolation für zwischenliegende Temperaturen geschah mit Hülfe einer graphischen Darstellung dieser Tabelle. Nur in einem Falle, als der Apparat anstatt mit Dampf mit Wasser gefüllt war und die Abkühlungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden konnte, wurden die Correctionen 1 und 3 einzeln angebracht.

Correction der beobachteten Schwingungsdauer. Wir suchen die Aenderung des Elasticitätsmodulus der Substanz, wir beobachten aber die Directionskraft des ganzen Drahtes, welcher durch die Erwärmung aufser der Elasticitätsänderung eine Ausdehnung erfährt. Da nun diese Directionskraft des ganzen Drahtes aufser von dem Elasticitätsmodulus noch von der Länge und dem Querschnitt abhängt, so mufs untersucht werden, ob und eventuell welche Correctionen der Beobachtung dadurch nothwendig werden.

Die Beantwortung dieser Frage hängt davon ab, welche Definition man für den Elasticitätsmodulus aufstellt. Es ist von Interesse, dafs bei der zuerst anzuwendenden, wohl der bequemeren, obwohl in der Praxis weniger gebräuchlichen Definition gar keine Correction anzubringen ist. Der Einflufs der Ausdehnung nach der Länge und Breite hebt sich vollständig auf.

Bezeichnet man nämlich durch

l die Länge des Drahtes,

r den Halbmesser desselben,

m die Masse seiner Längeneinheit,

K das Trägheitsmoment des schwingenden Gewichtes,

t die Schwingungsdauer,

1) Das Verschwinden der Correction für 0° hat nur einen zufälligen Grund darin, dafs das Mittel aus den drei Eispuncten der Thermometer gerade richtig ist.

D die Directionskraft des Drahtes, d. h. das Drehungsmoment, welches er bei einem Torsionswinkel von $\frac{180}{\pi} = 57^{\circ},296$ ausübt, endlich durch

E den Torsionsmodulus der Substanz, aus welcher der Draht gebildet ist,

so wird erstens

$$D = \frac{\pi^2}{t^2} . K$$

und ferner

$$E = \frac{D . l}{g . m . r^4} = \frac{\pi^2 K}{g} \frac{l}{m r^2 t^2}.$$

Hier bedeutet g die Beschleunigung der Schwere, und der Torsionsmodul E ist die Zahl, deren Fünffaches mit g multiplicirt (nach der Poisson'schen Theorie, d. h. wenn das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation $= \frac{1}{4}$ gesetzt wird) das Quadrat der Schallgeschwindigkeit in der Substanz ergiebt.

Wenn nun durch Temperaturänderung Elasticität und Dimensionen des Drahtes sich verändern, so ändert sich die Schwingungsdauer t. Bezeichnen wir die bei einer kleinen Temperaturänderung eintretenden Aenderungen von E, l, m, r und t durch dE, dl, dm, dr, dt, so ist nach obiger Gleichung

$$\frac{dE}{E} = \frac{dl}{l} - \frac{dm}{m} - 2\frac{dr}{r} - 2\frac{dt}{t}.$$

Vorausgesetzt, dafs der Draht nach allen Seiten eine gleich starke Ausdehnung habe, ist aber $\frac{dl}{l} = \frac{dr}{r}$. Ebenso hat man, da m die Masse der Längeneinheit bedeutet, offenbar $-\frac{dm}{m} = \frac{dl}{l} = \frac{dr}{r}$, wonach also einfach wird

$$\frac{dE}{E} = -2\frac{dt}{t}.$$

Das heifst, der Torsionsmodulus ist ohne irgend eine Correction dem reciproken Quadrate der Schwingungsdauer proportional.

Die hier zu Grunde gelegte Definition des Elasticitätsmodulus bezeichnet, wenn man sich auf die Ausdehnung bezieht, das Gewicht, welches an einen Draht, dessen *Längeneinheit die Masseneinheit besitzt*, angehängt werden müſste, um seine Länge zu verdoppeln [1]). Praktisch gebräuchlich, obwohl sehr oft unbequemer ist es, den Querschnitt statt des Gewichtes der Längeneinheit einzuführen. Dann muſs der obige Ausdruck für E noch mit der Dichtigkeit der Substanz multiplicirt werden, also kommt in $\frac{dE}{E}$ noch der cubische Ausdehnungscoëfficient 3α negativ hinzu

$$\frac{dE}{E} = -2\frac{dt}{t} - 3\alpha.$$

Eine kleine Correction tritt auf, wenn das *Trägheitsmoment des schwingenden Blei-Gewichts* durch Temperaturschwankungen sich ändert. Sie ist in der Regel bei einer Versuchsreihe unmerklich. Uebrigens wurde die Temperatur im Kasten des schwingenden Gewichtes von Zeit zu Zeit beobachtet und die Schwingungsdauer, wenn Aenderungen der Temperatur sich zeigten, corrigirt. Dieſs geschieht einfach durch Multiplication der beobachteten Schwingungsdauer mit $1 - 0{,}00003 \,.\, \Delta\tau$, worin $0{,}00003$ den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Bleies und $\Delta\tau$ die Temperaturänderung bedeutet.

Von der *Schwingungsweite* soll die Dauer von Torsionsschwingungen der Theorie nach unabhängig seyn. In der That lieſs sich an den vorhandenen Beobachtungen des Messingdrahtes ein Einfluſs nicht wahrnehmen. Der später zu besprechende Eisendraht jedoch, welcher direct darauf untersucht wurde, ergab eine deutliche, wenn auch sehr geringe Zunahme der Schwingungsdauer mit der Weite. Sie schien der letzteren proportional und betrug unter dieser Voraussetzung $0^{sec},000037$ oder $\frac{1}{500000}$ der ganzen Dauer auf einen Scalentheil ($\frac{1}{7000}$ auf einen Bogengrad). Bei dem Kupferdraht lag zufällig eine Beobachtungsreihe vor, aus welcher die

1) Oder noch einfacher: Der longitudinale Elasticitätsmodul eines Drahtes ist die Länge des gleichen Drahtes, welcher das zur Verdoppelung nothwendige anzuhängende Gewicht besitzt.

Zunahme genähert berechnet werden konnte. Sie betrug $0^{sec},000015$ auf 1 Scalentheil. Mit diesen Zahlen sind die Schwingungsdauern auf unendlich kleine Schwingungen reducirt worden.

Obwohl es an sich nicht ohne Interesse ist, diese Erscheinung eingehender zu verfolgen, so lag für uns kein Grund dazu vor. Denn bei der Kleinheit der Schwingungsweiten, welche wir anwandten (höchstens 200 Scalentheile oder etwa 3^0), belief sich die Correction im einzelnen Falle auf höchstens $0^{sec.},005$ und compensirt sich in dem Einflusse auf das Endresultat fast vollständig.

3. Berechnung des Temperaturcoëfficienten.

Bis jetzt haben wir eine Reihe von Temperaturen mit den zugehörigen Schwingungsdauern erhalten. Aus je zwei Paaren von zusammengehörigen Werthen können wir nun die Elasticitätsänderung für 1^0 leicht ableiten. Wir drücken dieselbe in Theilen der ganzen Elasticität bei 0^0 aus. Nennen wir E_0 den Elasticitätsmodulus bei 0^0, E_1 und E_2 denselben bei den Temperaturen τ_1 und τ_2, so wird die gesuchte Abnahme für 1^0 dargestellt durch

$$\frac{E_1 - E_2}{E_0} \cdot \frac{1}{\tau - \tau_1} = \frac{\frac{1}{t_1^2} - \frac{1}{t_2^2}}{\frac{1}{t_0^2}} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1},$$

wenn t_1 und t_2 die Schwingungsdauern bei τ_1 und τ_2 bedeuten, deren Quadrate dem Elasticitätsmodulus umgekehrt proportional sind.

Die folgende Tabelle 2. enthält in der zweiten Spalte die aus dem Beispiele (Tab. 1) hervorgehenden Abnahmen auf 1^0, wenn man nämlich in demselben je zwei benachbarte Werthe combinirt. Daneben steht in der ersten Spalte das Mittel aus den beiden Temperaturen, bei denen die Schwingungsdauern beobachtet wurden. Die Schwingungsdauer t^0 bei 0^0 wurde aus der graphischen Darstellung der Beobachtungen durch Verlängerung der Curve abgeleitet, was hinreichend genau ist. Sie fand sich $t_0 = 20^{sec},58$.

2. Tabelle.

Temperatur	Abn. d. El.-Modul f. 1° in Th. desselben bei 0° beob.	ber.	beob. — ber.
74°	0,00068	0,00068	± 0,00000
71	69	67	+ 2
66	75	65	+ 10
60	56	62	— 6
54	50	60	— 10
48	65	57	+ 8
42	43	55	— 12
37	53	53	± 0
33	55	51	+ 4
28	48	49	— 1
25	0,00052	0,00047	+ 0,00005

Man kann die Zahlen der zweiten Spalte betrachten als die Werthe $-\frac{1}{E_0}\frac{dE}{d\tau}$ für die Temperatur τ der ersten Spalte. Es zeigt sich hier, daſs die Beobachtungsweise schon aus den Schwingungsdauern bei zwei nur um wenige Grade differirenden Temperaturen (die gröſste Differenz ist 7°, die kleinste 2°) die Abnahme auf 1° mit ziemlicher Genauigkeit ergiebt. Zugleich sieht man, daſs diese Abnahme für den angewandten Draht in höherer Temperatur merklich gröſser ist, als in niederer.

Das Zahlengesetz der Aenderung ist aus allen Beobachtungen abzuleiten. Wir versuchen dasselbe darzustellen unter der Form

$$E = E_0\,(1 - a\tau - b\tau^2).$$

Offenbar würden die Gesetze der Fehlerrechnung eigentlich verlangen, daſs man alle beobachteten Werthe E oder $\frac{1}{t^2}$ für alle Temperaturen nähme und aus ihnen mit kleinsten Quadraten den Werth der Constanten E_0, a und b bestimmte. Allein das wäre, auf eine groſse Zahl von Beobachtungsreihen angewandt, eine mühsame Arbeit. Vorher aber eine Vereinigung aller an einem und demselben Draht angestellten Beobachtungen vorzunehmen ist miſslich, da die Schwingungsdauer bei derselben Tempera-

tur von einem auf den andern Tag, vielleicht durch die bedeutenden Erwärmungen selbst veranlafst, kleinen Aenderungen unterworfen zu seyn scheint.

Nun ergiebt die Differentiation obiger Gleichung

$$-\frac{1}{E_0}\frac{dE}{d\tau} = a + 2b\tau.$$

Der Ausdruck links bedeutet aber die Zahlen, welche in der zweiten Spalte der Tabelle enthalten sind, und setzt man diese in die Gleichung ein, so lassen sich die Zahlen a und b viel leichter berechnen.

Für den Draht unseres Beispieles ergiebt sich so mit kleinsten Quadraten

$$a = 0{,}000368 \qquad 2b = 0{,}00000425$$

womit die Zahlen der vorletzten Spalte in Tab. 2 berechnet sind. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der kleinen einzelnen Temperaturdifferenzen sehr gut zu nennen. Sie tritt noch deutlicher hervor, wenn man jetzt die Schwingungsdauern selbst berechnet. Nämlich nachdem a und b bekannt sind, läfst sich leicht wiederum mit kleinsten Quadraten der wahrscheinlichste Werth der Schwingungsdauer bei 0° berechnen; er findet sich

$$t_0 = 20^{\text{sec}},5696.$$

Die hiermit berechneten Schwingungsdauern werden in der folgenden Tabelle 3 mit den beobachteten zusammengestellt. Die Differenz beläuft sich auf höchstens $\frac{1}{128}$ Secunde, woraus zugleich die Zulässigkeit der vereinfachten Rechnungsweise folgt. Die Regelmäfsigkeit im Vorzeichen der Differenzen zeigt allerdings, dafs die strenge Rechnung eine noch etwas gröfsere Uebereinstimmung erzielen liefse.

3. Tabellle.

Temperatur	Schwingungsdauer		beob. — ber.
	beob.	ber.	
	sec.	sec.	sec.
67°,34	20,9970	20,9986	— 0,0016
73 ,35	20,9667	20,9680	— 0,0013
68 ,97	20,9422	20,9443	— 0,0021
63 ,79	20,9000	20,9078	— 0,0078
56 ,52	20,8559	20,8592	— 0,0033
50 ,66	20,8248	20,8218	+ 0,0030
44 ,92	20,7849	20,7869	— 0,0020
39 ,74	20,7614	20,7569	+ 0,0045
35 ,04	20,7352	20,7309	+ 0,0043
30 ,05	20,7065	20,7041	+ 0,0024
26 ,00	20,6861	20,6837	+ 0,0024
24 ,28	20,6767	20,6751	+ 0,0016

4 Temperatur und Elasticitätsmodulus des Eisens, Kupfers und Messings.

In der an einem Beispiel auseinandergesetzten Weise wurden mehrere Beobachtungsreihen an einem Eisen-, einem Kupfer- und einem Messing-Draht angestellt und reducirt. Alle drei waren in harten Drähten von 0,2 bis 0,3^{mm} Durchmesser gegeben. Der Kupferdraht war aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer dargestellt. Eisen- und Messing-Draht sind die auf kleine Holzrollen aufgewickelten käuflichen Drähte.

Um die Rechnung abzukürzen, sind die Schwingungsdauern und Temperaturen jeder Reihe in Gruppen zusammengefafst worden, wobei thunlichst darauf gesehen wurde, dafs allen einzeln abgeleiteten Coëfficienten ungefähr dasselbe Gewicht zukommt. Diese bereits corrigirten Beobachtungsresultate finden sich in der folgenden Tabelle, in welcher die Römischen Ziffern die chronologische Reihenfolge der Versuchsreihen bedeuten.

4. Tabelle.

Eisen			Messing			Kupfer		
	Temp.	Schwingungs-Dauer		Temp.	Schwingungs-Dauer		Temp.	Schwingungs-Dauer
		sec.			sec.			sec.
I.	76°,34	17,6154	I.	69°,01	20,9412	I.	74°,06	12,4444
	56 ,87	17,5282		47 ,95	20,8067		47 ,96	12,3476
				28 ,85	20,7012		55 ,20	12,3696
II.	76 ,55	17,5950					40 ,80	12,3221
	55 ,75	17,5087	II.	72 ,14	20,9105		24 ,04	12,2667
	42 ,42	17,4553		48 ,78	20,7600			
	32 ,11	17,4150				II.	62 ,60	12,3852
	21 ,91	17,3679	III.	70 ,28	20,8694		22 ,05	12,2465
				49 ,11	20,7368			
III.	78 ,73	17,5920		36 ,24	20,6669	III	77 ,27	12,4303
	59 ,72	17,5130		27 ,23	20,6193		56 ,16	12,3546
	20 ,97	17,3583					40 ,79	12,3028
			IV.	50 ,05	20,7333		23 ,37	12,2413
IV.	49 ,57	17,4715		42 ,81	20,6915			
	37 ,80	17,4279		34 ,59	20,6425			
	21 ,95	17,3627						
			V.	19 ,43	20,5428			
				5 ,05	20,4737			

Werden die Zahlen ebenso behandelt wie diejenigen von Tabelle I des Beispieles, so entsteht die folgende Tabelle, in der die Zahlen nach den Temperaturen angeordenet sind.

5. Tabelle.

		Temperatur	Abnahme d. El. Mod. auf 1° Temp.-Zunahme in Theilen d. El. Mod. bei 0°.		beob. — ber.
			beob.	ber.	
Eisen.	IV	29°,9	0,000467	0,000454	+0,000013
	II	32 ,2	482	455	+ 27
	III	40 ,3	450	457	— 07
	IV	43 ,7	416	458	— 42
	II	43 ,9	445	458	— 13
	II	66 ,1	459	463	— 04
	I	66 ,6	494	463	+ 31
	III	69 ,2	459	464	— 05

		Temperatur	Abnahme d. El. Mod. auf 1° Temp.-Zunahme in Theilen des El. Mod. bei 0° beob.	ber.	beob. — ber.
Kupfer.	III.	32°,1	0,000566	0,000538	+0,000028
	I.	32 ,4	528	538	— 10
	II.	42 ,3	542	544	— 02
	I.	48 ,0	521	547	— 26
	III.	48 ,5	531	547	— 16
	I.	61 ,0	578	554	+ 24
	III.	66 ,7	556	557	— 01
Messing.	V.	12 ,2	0,000466	0,000461	+0,000005
	III.	31 ,7	504	514	— 10
	I.	38 ,4	523	532	— 09
	IV.	38 ,7	570	533	+ 37
	III.	42 ,7	514	544	— 30
	IV.	46 ,4	556	554	+ 02
	I.	58 ,5	593	587	+ 06
	III.	59 ,7	584	590	— 06
	II.	60°,5	599	592	+ 07

Aus den beobachteten Zahlen leiten wir endlich genau wie oben die Zahlen a und b ab, und finden die Elasticitätsmoduln bei 0° durch E_0 bezeichnet, diejenigen bei der Temperatur τ

für das Eisen

$$E = E^0 (1 - 0{,}000447 . \tau - 0{,}00000012 . \tau^2)$$

für das Kupfer

$$E = E_0 (1 - 0{,}000520 . \tau - 0{,}00000028 . \tau^2)$$

für das Messing

$$E = E_0 (1 - 0{,}000428 . \tau - 0{,}00000136 . \tau^2).$$

Hiernach sind die Zahlen der fünften Spalte in Tab. 5 berechnet. Der wahrscheinliche Fehler des einzelnen aus zwei Beobachtungsgruppen abgeleiteten Werthes der Abnahme auf 1° für eine bestimmte Temperatur würde hiernach $= \pm$ 0,000014 seyn.

Will man die andere Definition des Elasticitätsmodulus benutzen, die z. B. den Wertheim'schen Zahlen zu Grunde liegt, d. h. bezieht man sich auf den Querschnitt und nicht, wie oben geschehen ist, auf die Masse der Längeneinheit eines Drahtes, so werden die Temperaturcoëfficienten nach

der Bemerkung auf S. 491 ein wenig geändert. Die Ausdehnungscoëfficienten für 1° bei dem Eisen = 0,000012, bei dem Kupfer = 0,0000175, bei dem Messing = 0,000019 gesetzt, verwandeln sich die Factoren von τ

für das Eisen in 0,000483
für das Kupfer in 0,000572
für das Messing in 0,000485.

Die Coëfficienten der quadratischen Glieder bleiben merklich ungeändert.

Aus den Resultaten unserer Versuche ist ersichtlich, dafs die mittlere Aenderung der Elasticität mit der Temperatur bei den drei untersuchten Metallen nur wenig verschieden ist. Bei einer Erwärmung von 0° auf 100° nimmt dieselbe nämlich ab,

bei dem Eisen um 4,6 resp. 5,0 Proc.
bei dem Kupfer um 5,5 » 6,0 »
bei dem Messing um 5,6 » 6,2 »

wobei sich die zweiten Zahlen auf die zweite Definition des Elasticitätsmodulus beziehen.

Vergleicht man die Aenderung der Elasticität mit dem Einflufs der Wärme auf einige andere Eigenschaften der Körper, so sieht man, dafs sie viel gröfser ist, als die körperliche Ausdehnung und die Aenderung der Lichtbrechung. Sie ist ungefähr von gleicher Ordnung mit der Aenderung des permanenten Magnetismus durch die Temperatur, sowie mit derjenigen der specifischen Wärme. Die Zunahme des galvanischen Leitungswiderstandes hingegen ist viel gröfser.

Aus dem Vorzeichen des quadratischen Gliedes folgt ferner, dafs bei allen drei Metallen die Elasticitätsänderung in höherer Temperatur gröfser ist. Während die Zunahme aber bei dem Eisen fast unmerklich und auch bei dem Kupfer gering ist, wird sie bei dem Messing sehr beträchtlich. Z. B. beträgt die Abnahme der Elastiictät auf 1° in Procenten

für das	bei 0°	bei 50°	bei 100°
Eisen	0,0447	0,0459	0,0472
Kupfer	0,0520	0,0548	0,0576
Messing	0,0428	0,0564	0,0699.

Von der anfangs hervorgehobenen sonderbaren Erscheinung eines Maximums, welches aus Wertheim's Versuchen für das Eisen folgen würde, ist jedenfalls durchaus nichts zu bemerken. Wenn also nicht entweder verschiedene Eisensorten ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen sollten, oder der longitudinale Elasticitätsmodul eine ganz andere Aenderung durch die Temperatur erfährt, als der der Torsion, so sind diese Anomalien wohl auf die Wertheim'sche Messungsmethode zurückzuführen. Bestätigt wird diese Vermuthung noch erstens durch Kupffer's Beobachtungen (vgl. unten) sowie durch einen einfach anzustellenden Collegienversuch. Wenn man nämlich von zwei Stimmgabeln, welche Schwebungen geben, die eine erwärmt, so ändert sich die Anzahl der Schwebungen in der Richtung, welche von einer Abnahme der Elasticität mit steigender Temperatur verlangt wird.

Ueber den Gegenstand dieser Abhandlung existirt noch eine Untersuchung von Kupffer [1]). Diese Arbeit scheint viel weniger bekannt geworden zu seyn, als sie verdient, denn sie enthält ein für die praktischen Bedürfnisse vielseitig werthvolles reiches Material. Kupffer's Beobachtungen beziehen sich meistens auf transversal schwingende Stäbe bei den Temperaturen von etwa — 10°, + 15° und + 80°. Leider erlauben sie trotzdem nur einen beschränkten Schlufs auf die Gesetze der Elasticitätsänderung durch die Temperatur, weil zwischen den Beobachtungen sehr lange Zwischenräme liegen, und weil aufserdem wie es scheint nicht immer dieselben Stücke benutzt sind. Endlich ist die Ausdehnung durch die Temperatur in Kupffer's Zahlenwerthen unbeachtet geblieben, was bei dem von ihm angewandten Beobachtungsverfahren zu nicht unerheblichen Fehlern Veranlassung giebt.

Einige von Kupffer's Zahlen sind durch Torsionsschwingungen erhalten. Unter diesen befinden sich die Temperaturcoëfficienten für die Elasticität eines Eisen-

1) *Mém. de l'acad. de St. Petersb.*; 6. *sér. T. VI.* 1856. *p.* 400.

(Claviersaite), eines Kupfer- und eines Messingdrahtes. Nachdem an diesen Zahlen die von der Ausdehnung der schwingenden Scheibe geforderte Correction angebracht ist, findet sich danach die Abnahme der Elasticität für 1° in Theilen der ganzen ausgedrückt

Eisen	0,00053	(a. a. O. S. 466
Kupfer	0,00082	S. 464
Messing	0,00039	S. 467.)

Werthe, welche mit den von uns gefundenen ziemlich übereinstimmen, bis auf das Kupfer, wo der Umstand, dafs wir reines Metall anwandten, den Unterschied bedingen mag.

5. Die absoluten Elasticitätsmoduli des Eisen-, Kupfer- und Messingdrahtes, aus Torsionsschwingungen und aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt.

Um aus unseren Versuchen die absoluten Elasticitätsmoduli der Torsion zu finden, müssen die Dimensionen und Gewichte der Drähte sowie das Trägheitsmoment des schwingenden Gewichtes bekannt seyn.

Das letztere berechnet sich aus der Masse des durchbohrten Bleicylinders = 1818 Grm. und dem inneren und äufseren Halbmesser = 5,07 resp. 0,34 Cm.

$$= \frac{1818}{2}(5{,}07^2 + 0{,}34^2) = 23470 \text{ Grm. } \square^{cm}.$$

Dazu kommt das Trägheitsmoment der Verbindungsstücke nebst Spiegel, welches aus Gröfse und Gestalt derselben = 40 Grm. $\square^{cm}$ berechnet wurde. Also ist das Gesammtträgheitsmoment

$$K = 23510 \text{ Grm } \square^{cm}.$$

Aufserdem wurde bestimmt

		Eisen	Kupfer	Messing
die Länge des Drahtes	$l =$	20,80	20,75	20,80 Cm.
die Masse von 1^{cm} Länge	$m =$	0,00301	0,00655	0,00403 Gr.
die Dichtigkeit	$\Delta =$	7,82	9,00	8,41
die Schwingungsd. bei 20°	$t =$	17,35	12,23	20,55 Sec.

Hieraus berechnet sich

der Halbmesser der Drähte	$r =$	0,0111	0,0152	0,0123 Cm.

Aus diesen Daten folgt der Torsionsmodul T nach der Formel (S. 490).

$$T = \frac{\pi^2 K}{g} \frac{l}{m r^2 t^2}$$

für das Eisen	444	Kilometer
» » Kupfer	217	»
» » Messing	190	»

Will man der in der Praxis gebräuchlichen Definition folgen und den Modul auf den Querschnitt anstatt auf die Masse der Längeneinheit beziehen, so sind diese Zahlen mit den zugehörigen Dichtigkeiten zu multipliciren, wodurch sie werden

für das Eisen	3470	$\frac{\text{Kilogramm}}{\text{Quadratmillimeter}}$
» » Kupfer	1950	»
» » Messing	1600	»

Nun wurde aufserdem die Schallgeschwindigkeit in denselben Drahtsorten gemessen, indem man dieselben in ein Weber'sches Monochord einspannte und durch Verändern der Länge die Höhe des Longitudinaltones auf Stimmgabeln abstimmte. Der Grundton des Satzes von Stimmgabeln wurde durch Vergleichung mit zwei Appunn'schen Normalstimmgabeln bestimmt.

Aus der Schallgeschwindigkeit c ergiebt sich der Elasticitätsmodul der Ausdehnung A nach der Formel

$$A = \frac{c^2}{g},$$

durch g wieder das Gewicht der Masseneinheit bezeichnet. Durch Multiplication mit der Dichtigkeit Δ kommt dann wie oben der in der Praxis gebräuchliche (auch von Wertheim gebrauchte) Werth, d. h. das Gewicht, welches an einen Draht vom Querschnitt 1 angehängt, dessen Länge verdoppeln würde.

Es wurde so gefunden

	Schallgeschw.	Elasticitätsmodulus A 1. Definition	2. Definition
Eisen	5050 Met.	2580 Kilom.	20310 $\frac{\text{Kilogrm.}}{\text{Quadr. Mllm.}}$
Kupfer	3640 »	1350 »	12140
Messing	3380 »	1170 »	9810

Wertheim giebt für Eisendraht 19445, Kupfer 12536, Messing 9000 $\frac{\text{Kilogrm.}}{\text{Quadr. Mllm.}}$.

Die gefundenen Torsionsmoduli stehen nun zu den Moduli der Ausdehnung bei allen drei Drähten sehr nahe im selben Verhältnifs, nämlich es ist

für das Eisen	$\frac{A}{T}=$	5,85
» » Kupfer		6,23
» » Messing		6,15
	Mittel	6,07.

Die Abweichungen der Zahlen vom Mittel können Versuchsfehler seyn, insbesondere von der Dichtigkeitsbestimmung herrühren, bei welcher nur eine geringe Masse angewandt werden konnte, um sicher dasselbe Material zu untersuchen. Ebenso kann die Abweichung des Mittels von der ganzen Zahl 6 in diesen Fehlern begründet seyn.

Ohne auf eine nähere Untersuchung darüber einzugehen, auch ohne eine Discussion, ob auf so dünne Drähte die gebräuchliche Elasticitätstheorie anwendbar ist, oder ob Mangel an Isotropie oder Oberflächenverhältnisse diese Anwendung verbieten, wollen wir bemerken, dafs der Theorie gemäfs bekanntlich

$$\frac{A}{T}=4(1+\mu)$$

seyn soll, wo μ das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bezeichnet. Durch die vergleichenden Torsions- und Längsschwingungen würde sich demnach für unsere drei Drähte nahezu derselbe Werth von μ, und zwar, $4(1+\mu)=6$ angenommen,

$$\mu=\tfrac{1}{2}$$

ergeben. Diefs ist der eine von der Theorie als möglich

betrachtete Gränzwerth, welcher einem bei der Längen-Ausdehnung ungeänderten Volumen entspräche.

Es genüge das Factum angeführt zu haben; eine weitere Verfolgung würde uns zu weit von unserem Hauptgegenstande entfernen.

II. *Ueber die Beziehungen der Meteoriten zu den irdischen Gesteinen; von C. Rammelsberg.*

Im 62. Bande der *Compt. rendus* vom J. 1866 befindet sich eine Abhandlung von Daubrée unter dem Titel:

Expériences synthétiques rélatives aux météorites; rapprochements, auxquels ces expériences conduisent, tant pour la formation de ces corps que pour celle du globe terrestre.

Der Verf. hat diese Arbeit neuerlich der d. geol. Gesellschaft mitgetheilt, und ist sie in der Zeitschrift derselben (Bd. 22, S. 415), von Hrn. Hauchecorne übersetzt, abgedruckt.

Jeder Schritt, den wir in der Kenntnifs der Meteoriten vorwärts machen, ist gleichsam eine neue Aufforderung, diese kosmischen Gesteine mit den irdischen zu vergleichen, ihre Analogien aufzusuchen und gewisse Ideen über die materielle Natur der Körper des Sonnensystems daran zu knüpfen.

Daubrée hat sich bemüht, die Meteoriten künstlich nachzubilden. An und für sich würde diese Aufgabe keine Schwierigkeiten darbieten, wenn wir die Mineralien, aus welchen die einzelnen meteorischen Gebirgsarten bestehen, vollständig kennten, was freilich nicht ganz der Fall ist. Wenn schon die Anzahl der Mineralien, welche an der Bildung unserer Gesteine theilnehmen, eine ganz beschränkte ist, so ist sie, wie es den Anschein hat, allerdings noch

geringer für die Meteoriten, weil hier die Feldspathe (bis auf den Anorthit), die Glimmer, Leucit, Nephelin, Granat und der Quarz, so weit unsere Erfahrung reicht, fehlen. In der That sind nur *drei* Silikate in der Mischung der Meteoriten bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesen: der Anorthit, der Olivin und der Augit, von denen jene die Singulosilikate, der letztere die Bisilikate repräsentirt. Augit und Olivin aber lassen sich künstlich leicht darstellen, sie erzeugen sich bei vielen hüttenmännischen Schmelzprocessen, und zwar oft in deutlichen Krystallen.

Ein meteorisches oder terrestrisches Gestein, welches aus einem von ihnen oder aus einem Gemenge beider bestände, wird sich mithin selbstverständlich jederzeit darstellen lassen, aber derartige Versuche würden keine neuen Thatsachen ergeben. Es konnten also eigentlich blos diejenigen Meteoriten, welche aufser den Silikaten metallisches Eisen enthalten, Gegenstand synthetischer Versuche seyn.

Gleichsam um einen Maafsstab für derartige Versuche zu gewinnen, hat Daubrée eine gewisse Anzahl von Meteoriten in starker Hitze geschmolzen. Die Resultate sind für die Kenntnifs derselben an sich von nicht geringem Interesse, wenn man nur nicht vergifst, dafs die Operation den ursprünglichen Bestand verändern kann. Diefs liegt in der Wirkung des Materials der Gefäfse und der reducirenden oder oxydirenden Gase der Feuerung.

Bekanntlich verdanken wir Klaproth eine grofse Reihe Schmelzversuche an Mineralien in Thon- und Kohlentiegeln. Alle eisenhaltigen zeigten eine Reduction von Eisen; oft mögen der Thon und das flüssige Silikat sich gegenseitig aufgelöst haben. Deshalb hat Ebelmen zuerst Platingefäfse angewendet, aber selbst dann läfst sich die Einwirkung der Ofengase nicht ganz vermeiden.

Daubrée schmolz *Chondrite.* Er erhielt in allen Fällen eine mit Eisenkörnern gemengte krystallinische und krystallisirte Masse, und diese liefs zwei Silikate erkennen, nämlich *Olivin* in bestimmbaren Krystallen und sodann ein fast eisenfreies Magnesiabisilikat, d. h. *Enstatit* in rektangulären

Prismen mit faserigem Blätterbruch. Er fügt hinzu, die chemische Untersuchung habe diefs bestätigt. Meist herrscht der Enstatit vor.

Die durch Schmelzung nachgewiesene Gegenwart des Olivins in den Chondriten ist keine neue Thatsache, denn dieses Mineral ist in vielen durch Beobachtung, in allen durch die Analyse längst erkannt. Dagegen nimmt das Bisilikat unser Interesse in hohem Grade in Anspruch.

Wenn aus einem Chondrit durch Behandlung mit Säuren das Meteoreisen, das Eisenoxydul und die Magnesia des Olivins entfernt sind, wenn man den Rest mittelst einer alkalischen Lauge von der abgeschiedenen Kieselsäure des letzteren befreit hat, so bleibt ein unzersetzbarer Theil, ein Silikat, dessen Menge der des Olivins gleich, oder etwas gröfser oder geringer ist. Er enthält im allgemeinen 50 bis 60 Proc. Kieselsäure, von Basen besonders Magnesia und Eisenoxydul, meist etwas Kalk, wenig Alkali, und 1 bis 6 Proc., selten mehr Thonerde. Die Natur der Analyse bringt es mit sich, dafs das wahre Verhältnifs seiner Bestandtheile nicht immer mit Genauigkeit erhalten wird. Deshalb darf man auch nicht die erlangten Zahlen zur Basis einer Rechnung machen, und, wie diefs früher oft und von mir selbst geschah, aus den Alkalien und der Thonerde einen Kalknatronfeldspath (Labrador oder Oligoklas) berechnen. Man darf diefs um so weniger, als die Alkalien in gewissen Gliedern der Augitgruppe, meinen eigenen Erfahrungen zufolge, eine wesentliche Rolle spielen. Ich erinnere an Akmit, Aegirin, Arfvedsonit, an die gewöhnlichen thonerdehaltigen Hornblenden, den Diopsid von Pitkäranta, den Augit vom Laacher See und Kaiserstuhl, besonders aber an den meteorischen Enstatit und den Diopsid von Busti. In allen diesen Bisilikaten ist Natron oder Natron und Kali nachgewiesen. Andererseits ist die Thonerde ein wesentlicher Bestandtheil sehr vieler Augite und Hornblenden, auch hellgefärbter und durchsichtigen (Broncite und Diopside).

Es soll an einem anderen Orte gezeigt werden, dafs die chemische Untersuchung der Chondrite in vielen Fällen

ganz einfach zu dem Schlufs führt, ihre Silikate seyen lediglich das Singulosilikat und das Bisilikat von Magnesium und Eisen, d. h. Olivin und Broncit (dieser in der Regel alkali- und thonerdehaltig), und dafs Chondrit und Mesosiderit mineralogisch dasselbe seyen, hier ist nur darauf aufmerksam zu machen, dafs Daubrée's Schmelzversuche an Chondriten auch nur auf diese beiden Mineralien geführt haben.

Er bezeichnet aber das Bisilikat als Enstatit, und sagt, es sey fast eisenfrei. Da nun der unzersetzbare Theil der Silikate nach den bekannten Analysen 7 bis 21 Proc. Eisenoxydul enthält, so wird die Frage erlaubt seyn, wo diefs bei der Schmelzung geblieben ist. Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs aus beiden Silikaten FeO reducirt wird; dadurch konnte sich Olivin in Enstatit verwandeln:

$$\left.\begin{matrix} Mg^2\,SiO^4 \\ Fe^2\,SiO^4 \end{matrix}\right\} - 2FeO = 2Mg\,SiO^3.$$

Bei einem Ueberschufs von $Mg^2\,SiO^4$, wie es im Olivin der Fall ist, kann ferner aus Broncit durch Verlust an FeO und Reaction des Restes auf jenes Singulosilikat gleichfalls Enstatit entstehen:

$$\left.\begin{matrix} Mg\,SiO^3 \\ Fe\,SiO^3 \end{matrix}\right\} + Mg^2\,SiO^4 - FeO = 3Mg\,SiO^3.$$

Es wird daher die Aufgabe seyn, einen Chondrit von bekannter Zusammensetzung zu schmelzen, und die Menge des metallischen Eisens, sowie das Verhältnifs beider Silikate, event. ihre Zusammensetzung zu bestimmen, worüber ich mir spätere Mittheilungen vorbehalte.

Daubrée beobachtete regelmäfsige Verwachsungen der Krystalle des Olivins und Enstatits, was an die Morphotropie erinnert, welche, wie mir scheint, zwischen ihnen stattfindet.

Wenn Daubrée in den geschmolzenen Chondriten von Chantonnay, Chateau-Renard und Ensisheim keinen Olivin fand, während die Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt daran erweisen, so mag diefs eine Folge der zuvor erwähnten Umwandlung des Olivins in Enstatit seyn.

Daubrée spricht von einem Thonerdesilikat, welches

nicht zu den Silikaten gehöre, sondern in ihren Krystallen versteckt sey, eine seltsame ungegründete Behauptung, wenn man an den Thonerdegehalt der Augite sich erinnert.

Ganz anders verhalten sich die *Eukrite* beim Schmelzen. Sie liefern glasige Massen.

Dafs der Olivin (z. B. aus Basalt) beim Schmelzen seinen krystallinischen Zustand behält, war schon früher bekannt; dafs er auf Zusatz von Kieselsäure sich in krystallisirtes Bisilikat verwandelt, ist leicht begreiflich. Dafs er im Kohlentiegel einen nickelhaltigen Eisenregulus liefert (wobei nothwendig Bisilikat entstehen mufs), entspricht gleichfalls älteren Erfahrungen. Daubrée hat auch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs auf den Olivin untersucht.

Ferner hat Daubrée *Serpentin* für sich sowohl als mit Zusatz von Kieselsäure geschmolzen, und in beiden Fällen Olivin und Enstatit erhalten. Diefs ist leicht erklärlich, da der Serpentin, abgesehen vom Wasser, gleichsam aus Singulo- und Bisilikat besteht, sich also in beide spalten kann.

$$\text{Serpentin} = 3\,\text{MgO} + 2\,\text{SiO}^2 = \begin{cases} 2\,\text{MgO} + \text{SiO}^2 = \text{Olivin} \\ \text{MgO} + \text{SiO}^2 = \text{Enstatit} \end{cases}$$

Es ist also evident, dafs durch partielle Reduction des eisenhaltigen Singulosilikats ein Gemenge von Singulo- und Bisilikat und von metallischem Eisen entsteht, und wenn man Graham's Auffindung von Wasserstoff in Meteoreisen hinzugefügt, so läfst sich die Bildung solcher Massen, wie es die Chondrite sind, erklären, wenn man auch zugeben mufs, dafs die Eukrite, überhaupt die eisenfreien Meteoriten, unter anderen Bedingungen entstanden seyn müssen, da schon ihr Magnetkies mit Wasserstoff und höheren T. unvereinbar ist.

Die in den Meteoriten so vielfach wiederkehrende Association des Singulo- und Bisilikats, des Olivins und Augits (letzterer als eigentlicher oder Kalkaugit = Diopsid, als Enstatit und Broncit), von Chromeisenerz fast immer begleitet, hat in dem *Olivinfels* ein sehr interessantes Analogon.

Der Olivinfels wurde zuerst vom Lac de Lherz in den Pyrenäen bekannt, und trägt auch wohl heute noch den Namen Lherzolith. Damour zeigte 1862, dafs es ein Gemenge von Olivin, Broncit, Diopsid und Chromeisenerz (Picotit) ist, und gab die Zusammensetzung der Gemengtheile an. Neuerlich hat Zirkel [1]) die geognostischen Verhältnisse dieses Vorkommens beschrieben, wonach es an die Nähe des Granits gebunden zu seyn scheint.

Sodann kennt man den Olivinfels von der Seefeldalp im Ultenthal Tyrols, welcher den krystallinischen Schiefern anzugehören scheint. Nach F. Sandberger [2]) ist es ein sehr grobkörniges Gemenge, in welchem aufser jenen vier Mineralien auch Pyrop und Magnetkies vorkommen. Nur der Broncit ist bisher untersucht, und zwar von Köhler und Regnault.

Ferner erwähnt Sandberger den Olivinfels von Conradsreuth bei Hof im Fichtelgebirge, dem jedoch der Diopsid fehlt, wogegen Chlorit vorhanden ist.

Grofses Interesse erregte das 1859 von Hochstetter entdeckte Vorkommen des Olivinfelses in Neu-Seeland, (Dun Mountain bei Nelson), zum Theil Olivinmasse, in welcher Sandberger Diopsid, weifsen Enstatit und Chromeisenerz nachgewiesen hat. Das Gestein steht mit Serpentin (d. h. umgewandelten Olivin) und mit Gabbro in Berührung Der Olivin ist von Reuter analysirt.

Der Serpentin von Baldissero in Pirmont ist offenbar aus Olivinfels entstanden, dessen Olivin umgewandelt ist. Nach Daubrée enthält er Broncit, Diopsid und Chromeisenerz (Picotit).

Hieran reihen sich nun die Einschlüsse von Olivinfels in jüngeren eruptiven Gesteinen, besonders in Basalten.

Längst bekannt sind die Olivin-Bomben von Dreiser Weiher, aus hellem Olivin, braunem Broncit, grünem Diopsid und Chromeisenerz bestehend [3]); dann beschrieb Sand-

1) Zeitschr. d. geolog. Gesell. 19, 138.
2) Jahrb. d. Min. 1866, 385.
3) S. den folgenden Aufsatz.

berger den grofskörnigen Olivinfels von Naurod bei Wiesbaden; längst schon analysirte Köhler den Broncit aus dem Olivin des Basalts vom Stempel bei Marburg. Der des Ostheimer Hügels bei Hofheim in Baiern ist vorherrschend grauer Broncit, worin Olivinkörner und Chromeisenerz liegen.

Aber die Mineralien des Olivinfelses finden sich überhaupt in der Masse vieler Basalte, und zwar nicht blos der Olivin, von dem diefs ja längst bekannt ist, sondern auch der Diopsid, dessen Chromgehalt Sandberger entdeckt hat. Nach diesem Forscher kommt er vor in dem Basalt von Weilburg und Welschneudorf in Nassau, vom Habichtswald (Dörnberg, Ahnegraben) bei Cassel, im Vogelsberg, bei Würzburg, Brückenau, Kemnath, Bullenreuth und vom Hornberg in Baden. In allen kommt auch das als Picotit bezeichnete Chromeisenerz vor, welches zuweilen mit Magneteisen verwechselt zu seyn scheint.

Auch unter den Trachytgesteinen des Laacher Sees giebt es olivinreiche Massen, welche Wolff näher beschrieben hat [1]). Es ist vorherrschend körniger Olivin, mit schwarzem oder braunem *Glimmer* gemengt, aber auch Diopsid und Picotit sind vorhanden; dagegen fehlt der Broncit, so dafs Wolff die Frage aufwirft, ob der Glimmer nicht aus Broncit entstanden sey, zumal das Gestein Zeichen der Verwitterung an sich trägt. In der That hat sich später in einer glimmerreichen Sanidinbombe schön krystallisirter Broncit gefunden [2]). so dafs also die Gemengtheile des Olivinfelses in dem Trachyt der Vordereifel gleichfalls vorhanden sind.

Aber gleichwie im Basalt diese Mineralien theils im Gemenge, in gröfseren Massen ausgeschieden, theils für sich im Gestein vertheilt vorkommen, so auch hier. Wolff hat gezeigt, dafs der Laacher Trachyt zahlreiche Körner von Olivin enthält [3]).

1) Zeitschr. d. geol. Gesell. 19, 465.

2) Pogg. Ann. 138, 529.

3) Olivin kommt im Trachyt von Cumae und von Ischia vor; den

Am Vesuv finden wir Olivin in älteren und neueren Laven, in sogenannten Auswürflingen mit Augit und Glimmer, und der Sand am Meeresstrande ist reich an Olivingeschieben. Auch Olivin und schwarzem Spinell, gleichsam einem Vertreter des Picotits, begegnet man zuweilen.

Roth bemerkt in seiner Abhandlung über den Serpentin [1]), der Olivin gehe durch alle plutonischen Gesteine hindurch, von den krystallinischen Schiefern bis zu den Eruptivmassen der Tentiärperiode, und es ist jetzt wohl eine erwiesene Thatsache, dafs Olivin und Augit das Hauptmaterial für die Bildung der Serpentine geliefert haben, welche den krystallinischen Schiefern, dem Gabbro usw. angehören.

Im J. 1853 hatte Gutberlet die Ansicht ausgesprochen, der Olivinfels der Basalte sey ein fremder Einschlufs, er sey von seiner ursprünglichen Lagerstätte losgerissen und eingehüllt, ebenso wie granitische Massen, krystallinische Schiefer und andere ältere plutonische Gesteine. Gutberlet glaubte, der Olivinfels sey in einer gröfseren Tiefe verbreitet, und nur durch eruptive Massen in die Höhe gebracht. Sandberger neigt sich dieser Anschauung zu, wonach der in der Basaltmasse eingesprengte Olivin ihr angehöre, der Olivinfels aber ihr fremd, und, schon fertig gebildet, von ihr eingeschlossen und in die Höhe gebracht wäre.

Gegen diese Ansicht einer zweifachen Natur der Olivinbildung im Basalt lassen sich indessen gewichtige Gründe anführen, zunächst das in der Basaltmasse gesonderte Vorkommen der einzelnen in den Olivinfelsausscheidungen zusammen auftretenden Mineralien. Roth erinnert daran, dafs die älteren Eruptivgesteine niemals Olivinfels aus der Tiefe heraufgebracht haben, und dafs die auf dem nämlichen Kraterrand der Eifel sich findenden Auswürflinge (Bomben) von Olivinfels, Sanidin, Glimmer, Augit, ganz mit derselben

krystallisirten Olivin in mexikanischem Obsidian beschrieb vor langer Zeit schon G. Rose.

1) Abh. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1869.

Hülle umkleidet, doch sicher gleichzeitig und gleichartig entstanden sind.

Daubrée hat Gutberlet's Hypothese wieder aufgenommen. Er denkt sich unter der granitischen Rinde der Erde eine basische, schwerere Silikatmasse, d. h. Olivin, und glaubt, derselbe würde an der Oberfläche noch weit häufiger sein, wenn er nicht beim Aufsteigen durch säurereichere Gesteine in Augit (Bisilikat) verwandelt wäre. Er stellt die Zunahme der Dichte der granitischen, augitischen und Olivingesteine in Parallele mit derjenigen der Eukrite, Chondrite, Mesosiderite, Pallasite und Meteoreisen, man sieht also, er kommt auf Gutberlet's Bild zurück, die Erdkugel als einen Meteoriten zu betrachten, dessen innere Massen allein reine Producte der Schmelzung seyen, während die Granitgesteine mit ihrem Quarz, ihren Feldspathen, Glimmern, Turmalinen, die beim Schmelzen sich entweder in Gläser verwandeln oder chemisch verändern, nicht das einfache Resultat einer Schmelzung seyn können.

Er verkennt nicht, dafs das metallische Eisen der Meteoriten in den terrestrischen Gesteinen fehlt, dafs dafür Magneteisen die Silikate begleitet, aber es scheint ihm nicht unglaublich, dafs das Eisen in der Tiefe vorhanden, dafs durch Oxydation den Gesteinen bei ihrem Aufsteigen der meteorische Charakter ihnen entzogen sey, und er erinnert daran, dafs das Platin, welches ja bekanntlich die einzige Legirung des Eisens ist, welche wir kennen, durch sein Vorkommen mit Chromeisenerz und Serpentin, d. h. ursprünglichem Olivin, solchen Ideen zu Statten komme.

III. *Ueber den Olivinfels vom Dreiser Weiher;* *von C. Rammelsberg.*

Die Untersuchung von Meteoriten veranlafste den Wunsch, die Gemengtheile des Olivinfelses mit denen jener kosmischen Substanzen vergleichen zu können. Bisher hatten wir nur *eine* hierauf bezügliche Arbeit, nämlich diejenige Damour's über den Olivinfels (Lherzolith) von Vicdessos in den Pyrenäen, dessen geognostische Verhältnisse neuerlich von Zirkel eingehend geschildert wurden [1]). Es fehlte an einer speciellen Untersuchung der Gemengtheile des Olivinfelses der Basalte, von dem wir in den kugelförmigen Massen am Rande des *Dreiser Weihers* in der Eifel ein so schönes Beispiel haben.

Es ist das Verdienst Sandberger's, nachgewiesen zu haben, dafs das Gestein aus denselben Mineralien besteht, wie das der Pyrenäen, wie denn überhaupt Derselbe über das Vorkommen dieser merkwürdigen Gebirgsart viele neue und interessante Mittheilungen gemacht hat [2]).

Der Olivinfels besteht aus Olivin, Broncit, Diopsid und Chromeisenerz (Picotit). Der Olivin herrscht vor, der Broncit folgt ihm zunächst, wenigstens gilt diefs für das Gestein der Eifel, von dem hier speciell die Rede ist.

I. Olivin.

Die hellgelben, theilweise fast farblosen Körner haben ein V. G. = 3,36 [3]). Von ihm besitzen wir bereits eine frühere Analyse von Kjerulf [4]). Ich reihe daran eine in meinem Laboratorium von Philipp ausgeführte, und stelle den Olivin aus dem Olivinfels von Lherz (Damour) und den aus dem O. von Dun Mountain, Nelson, Neuseeland (Reuter) daneben.

1) Zeitschr. d. geol. Gesell. 19, 138.
2) Jahrb. f. Min. 1865, 449. 1866, 385.
3) Lherz = 3,38 Damour.
4) Bischof Geologie 2, 1495.

	1.		2.	3.
	Dreiser Weiher		Lherz	Neuseeland
	a.	b.		
	Kjerulf	Philipp	Damour	Reuter
Kieselsäure	42,21	41,25	40,59	42,80
Magnesia	49,29	48,85	43,13	47,38
Eisenoxydul	8,03	9,90	13,73	9,40
Manganoxydul	—	—	1,60	—
Thonerde	0,18	—	—	—
Chromoxyd	0,004	—	—	—
Glühverlust	0,12	—	—	0,57
	99,834	100	99,05	100,15.

Die Sauerstoffverhältnisse sind hier:

	1.		2.	3.
	a.	b.		
SiO^2	22,51	22,00	21,65	22,83
MgO	19,72	19,54	17,25	18,95
FeO(Mn)	1,78	2,20	3,40	2,09.

Also

	SiO^2 : RO
1^a =	1 : 0,96
1^b =	1 : 0,99
2 =	1 : 0,95
3 =	1 : 0,92.

Das Atomverhältnifs Fe(Mn) : Mg ist in

$1^a = 1 : 11,1$
$1^b = 1 : 9$
$2 = 1 : 5$
$3 = 1 : 9.$

Also Olivin

Dreiser Weiher
Neuseeland

$$\left\{ \begin{matrix} Fe^2 SiO^4 \\ 9 Mg^2 SiO^4 \end{matrix} \right\}$$

10 Si	= 280 =	SiO^2	40,98
18 Mg	= 432	MgO	49,18
2 Fe	= 112	FeO	9,84
40 O	= 640		100.
	1464		

Lherz.

$\left\{ \begin{matrix} Fe^2\,SiO^4 \\ 5\,Mg^2\,SiO^4 \end{matrix} \right\}$

6 Si	= 168 =	SiO^2	39,82
10 Mg	= 240	MgO	44,25
2 Fe	= 113	FeO	15,93
24 O	= 384		100.
	904		

II. Broncit.

Die Körner des Broncits treten durch ihre dunkle bräunliche Färbung hervor; sie sind jedoch vollkommen durchsichtig mit gelber ins grünliche fallender Farbe, und erinnern weit mehr an den meteorischen Broncit aus den Steinen von Manegaum und von Shalka, aus dem Mesosiderit von Hainholz oder den Pallasit von Breitenbach, als an den im Serpentin vorkommenden und niemals ganz unzersetzten Broncit, denn unter den terrestrischen Vorkommen ist nur der krystallisirte braune durchsichtige Broncit vom Laacher See (Rath's Amblystegit) dem meteorischen ähnlich. Aber der Broncit vom Dreiser Weiher bietet gleichfalls Krystallflächen dar, an denen G. Rose die Augitform nachgewiesen hat [1]), wie Des Cloizeaux an dem von Lherz. Dieser Forscher hat bekanntlich aus dem optischen Verhalten des Broncits längst den Schlufs gezogen, dafs er, gleich dem Enstatit und Hypersthen, obwohl geometrisch isomorph dem zwei- und eingliedrigen Augit, zweigliedrig seyn müsse, was durch V. von Lang an dem meteorischen und durch Rath an dem terrestrischen in ausgezeichneter Art bestätigt worden ist.

Auch der Broncit aus dem Olivinfels vom Dreiser Weiher ist schon früher von Kjerulf untersucht worden. Auch ich habe zwei Analysen desselben ausgeführt.

V. G = 3,308 nach meiner Wägung [2]).

1) Auch ich habe das Augitprisma *p* und die Hexaidfläche *a* beobachtet und *a* : *p* = 133° 30′ gefunden.

2) Lherz = 3,27 Damour.

Dreiser Weiher

	1.	2. a.	2. b.	3. Lherz.
	Kjerulf[1])	Rg.		Damour
Kieselsäure	55,75	52,33	53,15	54,76
Thonerde	4,02	5,23	5,00	4,90
Chromoxyd	1,05	—	0,14	—
Magnesia	26,42	30,95	31,82	30,22
Eisenoxydul	5,45	7,17	6,44	9,35
Kalk	4,35	3,25	2,73	—
Glühverlust	0,42	—	—	—
	97,46	98,93	99,28[2])	99,23.

2*a* nach Abzug von 2,1 Proc. Chromeisenerz, welches beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht zersetzt war und in der Kieselsäure sich vorfand.

Sauerstoff

	1.	2*a*	2*b*	3.
$Si\ O^2$	29,73	27,91	28,35	29,20
$Al\ O^3$	1,88	2,45	2,34	2,29
$Cr\ O^3$	0,33	—	0,04	—
$Mg\ O$	10,57	12,38	12,73	12,09
$Fe\ O$	1,21	1,60	1,43	2,08
$Ca\ O$	1,24	0,93	0,78	—

Hiernach ist der Sauerstoff von

	$AlO^3 : RO$ (CrO^3)	$RO : SiO^2$
1.	1 : 6	1 : 2,28
2^a.	1 : 6,1	1 : 1,87
2^b.	1 : 6,3	1 : 1,90
3.	1 : 6,3	1 : 2,06.

Ferner sind die At. von

	Ca : Fe : Mg	Fe : Mg (Ca)
1.	1 : 1,0 : 8,5	1 : 9,5
2^a.	1 : 1,7 : 13,3	1 : 8,4
2^b.	1 : 2 : 16,3	1 : 9
3.	1 : 6	1 : 6.

1) Sandberger citirt diese Analyse irrthümlich als die des Diopsids.
2) Und 0,72 Chromeisenerz.

Der Broncit beider Gesteine ist mithin übereinstimmend

$$\left.\begin{matrix}18\,RSiO^3\\AlO^3\end{matrix}\right\}$$

und auch der krystallisirte vom Laacher See mit 5 Proc. Thonerde entspricht dieser Formel.

Wird die kleine Menge Ca dem Mg hinzugerechnet, so ist das Silikat unseres Broncits

$$\left\{\begin{matrix}Fe\,SiO^3\\9\,Mg\,SiO^3\end{matrix}\right\}$$

während das des Lherzoliths

$$\left\{\begin{matrix}Fe\,SiO^3\\6\,Mg\,SiO^3\end{matrix}\right\}$$

ist.

III. Diopsid.

Die in dem Olivin des Dreiser Weihers mehr zurücktretenden Körner dieses Gemengtheils zeichnen sich durch eine grüne oder blaugrüne Farbe aus, und da sie Chrom enthalten, sind sie als Chromdiopsid bezeichnet worden.

Mit meiner Analyse sey die desselben Gemengtheils aus dem Lherzolith (V. G. = 3,28) verglichen.

	Rg.	Damour
Kieselsäure	49,71	53,63
Thonerde	7,42	4,07
Chromoxyd	2,61	1,30
Magnesia	17,84	12,48
Kalk	17,39	20,37
Eisenoxydul	5,03	8,52
	100.	100,37.

Sauerstoff

	Rg.	Damour
$Si\,O^2$	26,51	28,60
$Al\,O^3$	3,47	1,90
$Cr\,O^3$	0,82	0,41
$Mg\,O$	7,13	4,99
$Ca\,O$	4,97	5,82
$Fe\,O$	1,12	1,89

Oder

	$RO^3 : RO$	$RO : SiO^3$
Rg.	1 : 3,1	1 : 2,00
D.	1 : 5,5	1 : 2,25.

Ferner sind die Atome von

Fe : Ca : Mg

Rg. = 1 : 4,4 : 6,37 oder nahe = 1 : 4 : 6

D. = 1 : 3,1 : 2,7 » » = 1 : 3 : 3.

Folgende Formeln drücken annähernd diese Verhältnisse aus

Dreiser Weiher

$$\left\{ \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} Fe\,SiO^3 \\ 6\,Mg\,SiO^3 \\ 4\,Ca\,SiO^3 \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} Al \\ Cr \end{array} \right\} O^3 \end{array} \right\}$$

Lherz.

$$\left\{ \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} Fe\,SiO^3 \\ 3\,Ca\,SiO^3 \\ 3\,Mg\,SiO^3 \end{array} \right\} \\ 2 \left\{ \begin{array}{l} Al \\ Cr \end{array} \right\} O^3 \end{array} \right\}$$

IV. Chromeisenerz.

Von diesem Gemengtheil habe ich aus Mangel an Substanz keine Untersuchung machen können. Ich stelle hier blos die vorhandenen Analysen zusammen:

1. Lherz. V. G. 4,08. Damour.

2. Ostheimer Hügel bei Hofheim in Unterfranken. Aus Olivinfels des Basalts. Hilger.

3. Von Dun Mountain, Neuseeland. V. G. 4,115. Petersen.

	1.	2.	3.	3a.
Thonerde	56,0	53,93	12,13	12,13
Chromoxyd	8,0	7,23	55,54	55,54
Eisenoxyd	—	11,40	—	6,60
Eisenoxydul (Mn)	24,9	3,85	18,47	12,51
Magnesia	10,3	23,59	14,08	14,08
	99,2	100	100,22	100,87.

3*a* ist die Berechnung nach der Spinellformel RRO^4.

In diesen Chromeisenerzen ist folglich

	Fe : Mg	Fe : Cr : Al
1 =	1,33 : 1	1 : 10,4
2 =	1 : 11	1,5 : 1 : 11
3 =	1 : 2	1 : 9 : 3

Die Abänderungen aus dem Olivinfels der Pyrenäen und des Basalts von Hochheim sind ärmer an Chrom als alle übrigen. Wenn die erste als *Picotit* bezeichnet wird, so sieht man doch, dafs die zweite viel reicher an Mg ist, also nicht ident mit jener. Die dritte Abänderung aus Neuseeland nähert sich einigermafsen dem derben Chromeisenerz von Baltimore.

Meine Versuche an dem Olivinfels vom Dreiser Weiher wurden veranlafst durch Analysen von *Meteoriten*. Ich wollte prüfen, in wiefern die Behandlung eines Gemenges von Olivin- und Augitsubstanz mit Säuren zu deren Trennung geeignet ist, und hatte hier durch die Analyse der einzeln auszulesenden Gemengtheile eine Controle, die bei den Meteoriten nicht möglich ist.

Deshalb wurde eine gröfsere Menge des ganzen Gesteins als feines Pulver mit Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade bis zur Trockne verdampft und dann in bekannter Art weiter behandelt.

Zersetzbarer Theil	Kieselsäure	27,41	68,50 =	40,02
	Magnesia	34,24		49,98
	Eisenoxydul	6,85		10,00
				100.
Unzersetzbarer Theil	Kieselsäure	15,57	29,69 =	52,45
	Thonerde (Cr)	1,74		5,86
	Magnesia	8,35		28,12
	Kalk	2,29		7,71
	Eisenoxydul	1,74		5,86
	Chromeisenerz		100,	100.
			99,19.	

Was den zersetzbaren Theil, den Olivin, betrifft, so sieht man, dafs er ebenso wie der ausgelesene, für sich analysirte beschaffen ist. Der Sauerstoff der procentischen Bestandtheile:

$$\begin{array}{lrl} MgO & 20{,}0 & SiO^2\ 21{,}34 \\ FeO & 2{,}2 & \\ \hline & 22{,}2 & \end{array}$$

erweist ihn als

$$Fe^2SiO^4$$
$$9Mg^2SiO^4.$$

Nur eine Spur Kalk, die sich in dem sauren Auszug fand, beweist, dafs die Augitsubstanz kaum angegriffen wurde.

IV. *Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider.*

(Fünfte Abhandlung.) [1]

---

21. Natrium-Sulfopalladat und Zweifach-Schwefelpalladium.

Wird 1 Theil gelbes Chlorpalladammonium (oder ½ Theil Einfach-Schwefelpalladium) mit 12 Theilen trockner Soda und 12 Theilen Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe bei heller Rothgluth zusammengeschmolzen, so resultirt eine rothbraune homogene Schmelze, die sich (bis auf Spuren eines aus lichtgrauen, metallglänzenden, zarten Nädelchen bestehenden Krystallpulvers) mit tiefbrauner Farbe klar in Wasser auflöst. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction einen lichtchocoladenbraunen Niederschlag, der — abgesehen von in bedeutender Quantität beigemengtem Schwefel — wesentlich aus Zweifach-Schwefelpalladium besteht. (Siehe darüber weiter unten.)

1) Vierte Abhandlung s. diese Ann. Bd. 139, S. 661 bis 670.

Hierdurch schien angedeutet, dafs das Zweifach-Schwefelpalladium sich gleich dem Zweifach-Schwefelplatin und Zweifach-Schwefeliridium nach Art einer Sulfosäure verhält und dafs es wahre Schwefelsalze (Sulfopalladate) zu bilden vermag. In der That lassen sich solche Sulfopalladate unter geeigneten Bedingungen in fester Form gewinnen; einige können sogar, wie sich aus Folgendem ergeben wird, im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Schmilzt man nämlich einen Theil gelbes Chlorpalladammonium (oder auch ½ Theil Einfach-Schwefelpalladium) mit nur 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel in der oben angedeuteten Weise zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich nach dem Erkalten mit zahllosen dünnen Nadeln von brauner Farbe erfüllt zeigt.

Leider gelingt es nicht oder doch nur äufserst schwierig und unvollkommen, diese Krystallchen im reinen Zustande abzuscheiden, da sie wie die übrigen Bestandtheile der Schmelze im Wasser löslich sind. Läfst man absoluten Alkohol, worin sie unlöslich sind, auf die zu grobem Pulver zerdrückte Schmelze einwirken, so löst sich darin zwar das Natriumpolysulfuret, nicht aber das Natriumsulfat, das in der Schmelze stets in gröfserer Menge enthalten ist. Versucht man zur Entfernung dieses letzteren Salzes wasserhaltigen Weingeist anzuwenden, so stöfst man gleichfalls auf grofse Schwierigkeiten, da dieser bei einer Stärke, bei der er die Palladium-Verbindung noch nicht angreift, das Natriumsulfat so langsam und träge löst, dafs zur völligen Fortschaffung desselben geraume Zeit erforderlich ist. Wirkt hierbei, was kaum zu vermeiden ist, die atmosphärische Luft auf die feuchte Palladium-Verbindung ein, so erfährt diese eine partielle Zersetzung, was am Auftreten von etwas unterschwefligsaurem Salz im alkoholischen Waschwasser deutlich erkannt wird.

Unter diesen Umständen blieb nichts Anderes übrig, als die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung auf indirectem Wege zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde folgendermaafsen verfahren.

Die nach der oben angegebenen Vorschrift (aus 1 Theil Chlorpalladammonium, 6 Theilen Soda und 6 Theilen Schwefel) bereitete Schmelze wurde nach dem Erkalten im Mörser schnell zu gröblichem Pulver zerdrückt; diefs wurde bei möglichst abgehaltener Luft so lange mit absolutem Alkohol behandelt, bis das Natriumpolysulfuret vollständig ausgezogen war.

Der Rückstand, ein graubraunes, mit helleren Theilchen untermengtes Krystallpulver, enthielt nun neben dem Sulfosalz des Palladiums nur noch Natriumsulfat. Derselbe wurde auf dem Filtrum schnell mit absolutem Alkohol abgewaschen, zwischen starken Lagen Fliefspapier abgeprefst und unter Wasserstoff bei gelinder Wärme getrocknet.

Diese Substanz wurde in zwei genau gleiche Portionen getheilt; in der einen wurde das Palladium und die Gesammtmenge des Schwefels, in der anderen des Palladium, die Schwefelsäure und die Gesammtmenge des Natriums bestimmt.

1) *die erste Portion* wurde durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt. In dem wäfsrigen Auszuge der Schmelze wurde die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rückstand (s. darüber weiter unten) wurde durch scharfes Glühen und Behandeln der erkalteten Masse mit Wasserstoff in metallisches Palladium verwandelt. Erhalten wurden 2,004 Grm. Baryumsulfat und 0,116 Grm. Palladium.

2) *die zweite Portion* wurde in heifse, stark verdünnte Salzsäure eingetragen und die Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die vom ausgeschiedenen Schwefelpalladium abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat (nach Entfernung des überschüssigen Baryts) das Natrium als Sulfat bestimmt. Das getrocknete Schwefelpalladium wurde durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung durch Cyanquecksilber gefällt. Das durch Glühen des Cyanpalladiums erhaltene Metall wurde nach dem Erkalten

noch einige Zeit der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Es wurden erhalten 0,116 Grm. Palladium, 1,274 Grm. Baryumsulfat und 0,930 Grm. Natriumsulfat.

	2,004 Grm.	$BaSO_4$	für die Gesammtmenge des S.
—	1,274 »	$BaSO_4$	aus dem Na_2SO_4
	0,730 Grm.	$BaSO_4$	für den S-gehalt der Pallad. Verb.

	0,930 Grm.	Na_2SO_4	für die Gesammtmenge des Na.
—	0,778 »	Na_2SO_4	als solches vorhanden
	0,152 Grm.	Na_2SO_4	für den Na-gehalt der Pallad. Verb.

Danach berechnet sich die Zusammensetzung des in der untersuchten Substanz enthaltenen Sulfopalladats zu

0,1160 Grm. Palladium
0,0492 » Natrium
0,1003 » Schwefel

Das atomistische Verhältnifs dieser Zahlen ist dieses:

	Pd		Na		S
	1,09		2,13		3,13
oder nahezu:	1	:	2	:	3.

Daraus aber leitet sich die Formel Na_2S, PdS_2 ab, welcher folgende Zahlen entsprechen:

		Berechnet:	Gefunden:
Na_2	= 46,0	18,50 Proc.	18,53
Pd	= 106,6	42,88 »	43,69
S_3	= 96,0	38,62 »	37,77
	248,6	100,00.	

Obschon nach diesen Resultaten die Zulässigkeit der vorstehenden Formel kaum noch zweifelhaft erscheinen konnte, so habe ich doch weitere Stützpunkte für dieselbe zu gewinnen gesucht. Ich glaube solche gefunden zu haben, indem ich mich desselben Kunstgriffs bediente, der bei der Untersuchung des gleichfalls für die Analyse nicht direct zugänglichen Dinatriumplatin-Sulfoplatinats zu befriedigenden Aufschlüssen geführt hatte.

Es wurde nämlich der nach der vollständigen Erschöpfung der Schmelze mit Alkohol hinterbliebene Rückstand (Gemenge von Sulfopalladat und Natriumsulfat) schnell und

unter stetem Umrühren in eine Auflösung von Silbernitrat in 90proc. Weingeist übertragen, wobei das röthlichbraune Krystallpulver sich sofort dunkelschwarzbraun färbte. Unter fortwährendem Umrühren wurde nun der Flüssigkeit allmählig Wasser zugesetzt, bis der Weingeistgehalt derselben nur noch etwa 10 Proc. betrug. Schliefslich wurde das schwarzbraune Krystallpulver noch einige Zeit der Einwirkung einer verdünnten wäfsrigen Lösung von Silbernitrat ausgesetzt, vollkommen ausgewaschen und getrocknet.

Auf diese Weise gelang es, das Natrium-Sulfopalladat, ohne dafs dasselbe sich hätte lösen oder unter Lufteinflufs verändern können, langsam aber vollständig durch Silbernitrat zu zersetzen und zugleich das in der ursprünglichen Krystallmasse enthaltene Natriumsulfat, sowie auch das bei der Reaction entstehende Natriumnitrat allmählich ganz zu entfernen.

Es wurde hierbei vorausgesetzt, dafs die Reaction im Sinne der folgenden Zeichen verlaufe:

$$Na_2S, PdS_2 + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2S, PdS_2$$

eine Voraussetzung, die nach den sogleich mitzutheilenden analytischen Daten auch vollkommen gerechtfertigt erscheint.

1) 0,362 Grm. der bei 100° C. getrockneten Silber-Verbindung gaben, durch Königswasser zersetzt, 0,250 Grm. Chlorsilber und 0,092 Grm. Palladium.

2) 0,420 Grm. derselben Substanz, im Wasserstoffstrome erhitzt, verloren an Schwefel (theils als solcher, theils unter der Form von Schwefelwasserstoff auftretend) 0,095 Grm. Der grauweifse, etwas zusammengesinterte Rückstand, ein Gemenge von Silber und Palladium, gab 0,290 Grm. Chlorsilber und 0,105 Grm. met. Palladium.

Diese Zahlen führen zu der einfachen Formel Ag_2S, PdS_2, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Berechnet:	Gefunden: I	Gefunden: II
Ag_2	= 216,0	51,60 Proc.	51,79	51,78
Pd	= 106,6	25,46 »	25,41	25,00
S_3	= 96,0	22,94 »	—	22,62
	418,6	100,00.		

Es kann hiernach diese Silber-Verbindung als *Silber-Sulfopalladat* bezeichnet werden.

Da dieselbe aber offenbar in Folge eines ganz einfachen Austausches des Natriums gegen Silber aus der ursprünglichen Natrium-Verbindung hervorgeht, so darf für diese letztere gewifs mit Recht auf eine analoge Constitution geschlossen werden.

Ich halte es hiernach für erwiesen, dafs das Natrium-Sulfopalladat nach der Formel

$$Na_2S, PdS_2$$

zusammengesetzt ist.

In typischer Fassung würde sich diese Formel folgendermaafsen gestalten:

$$\left.\begin{matrix} Na \\ \overset{iv}{Pd} \\ Na \end{matrix}\right\} S_3$$

Die Structur der Verbindung könnte vielleicht durch die Zeichen

$$\begin{matrix} S & -Na \\ | & \\ \overset{iv}{Pd} & =S \\ | & \\ S & -Na \end{matrix}$$

veranschaulicht werden.

Wie man aber auch die Constitution ansehen mag: dafs das Palladium in der fraglichen Verbindung vierwerthig fungirt, liegt aufser allem Zweifel.

Ueber die Eigenschaften des Natrium-Sulfopalladats läfst sich bei dessen geringer Beständigkeit und bei der Schwierigkeit, dasselbe im ganz reinen Zustande abzuscheiden, nur wenig sagen.

Es bildet, wie an den bei der Behandlung der Schmelze mit Weingeist am Boden des Gefäfses sich ausscheidenden Krystallchen erkennbar ist, dünne, zum Theil etwas plattgedrückte, braune oder (namentlich bei etwas gröfseren Exemplaren) oberflächlich röthlich bleigraue, schwach metallglänzende Nadeln, die in ganz dünnen Schichten unter dem Mikroskop mit rothbrauner Farbe durchscheinend sind und die ein gelbbraunes Strichpulver geben. Sie lösen sich, wennschon etwas träge, mit tief rothbrauner Farbe in Wasser, sind dagegen in Alkohol vollkommen unlöslich. Die wäfsrige Lösung ist an der Luft ziemlich unbeständig, da sich ein Theil des Schwefelnatriums schnell oxydirt und in Folge dessen eine partielle Ausscheidung von Schwefel-Palladium stattfindet.

Sollte es für die Annahme, dafs in dem soeben beschriebenen Sulfosalz wirklich *Zweifach-Schwefelpalladium* als näherer Bestandtheil enthalten ist, noch einer besonderen Begründung bedürfen, so würde solche aus Folgendem zu entnehmen seyn.

Es wurde bereits angegeben, dafs wenn man die wäfsrige Lösung der Eingangs erwähnten Schmelze mit Salzsäure übersättigt, ein lichtchocoladenbrauner Niederschlag entsteht, der ein Gemenge von Zweifach-Schwefelpalladium und Schwefel ist. Dieser Niederschlag hinterläfst, wenn er nach dem Trocknen wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, das Zweifach-Schwefelpalladium, doch gelingt es auf diese Weise nur ziemlich schwierig, die letzten Spuren des freien Schwefels zu entfernen.

Weit leichter erhält man reines Zweifach-Schwefelpalladium, wenn man die (aus $\frac{1}{2}$ Th. Einfach-Schwefelpalladium, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel bereitete) zerkleinerte Schmelze vollkommen mit Alkohol erschöpft und den Rückstand in verdünnte Salzsäure überträgt. Unter Auftreten von Schwefelwasserstoff bildet sich sofort ein ziemlich lockerer, voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelpalladiums besitzt.

Zwei Proben des so bereiteten, bei 100° C. getrockneten Präparates gaben bei der Analyse Folgendes:

1) 0,178 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,500 Grm. Baryumsulfat und 0,108 Grm. Palladium.

2) 0,271 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,746 Grm. Baryumsulfat und 0,167 Grm. Palladium.

		Berechnet:		Gefunden: I	Gefunden: II
Pd	=	106,6	62,50 Proc.	61,18	61,62
S_2	=	64,0	37,50 »	38,50	37,80
		170,6	100,00.		

Das *Zweifach-Schwefelpalladium* bildet nach dem Trocknen ein luftbeständiges, dunkelschwarzbraunes, ziemlich dichtes, krystallinisches Pulver, an dem sich unter dem Mikroskop noch deutlich die Nadelform des Sulfopalladats, aus dem es abgeschieden ist, erkennen läfst. Es giebt schon bei mäfsigem Erhitzen (unter Kohlensäure) einen bedeutenden Sublimat von Schwefel, wobei sich zunächst Einfach-Schwefelpalladium, später bei gesteigerter Hitze Halb-Schwefelpalladium bildet, welches letztere selbst bei anhaltendem und heftigem Glühen über der Gebläselampe (wobei es schmilzt) den Schwefel nicht vollständig abgiebt. (S. darüber weiter unten).

Von kochender Salpetersäure wird das Zweifach-Schwefelpalladium zwar angegriffen, doch scheint sich die Wirkung nur auf eine theilweise Oxydation des Schwefels zu beschränken, da die Lösung nur eine lichtgelbe Farbe annimmt. Durch Königswasser erfolgt schnell vollständige Zersetzung und Lösung ohne Ausscheidung von Schwefel.

22. Kaliumpalladium-Sulfopalladat und Halb-Schwefelpalladium.

Man hätte erwarten sollen, dafs beim Zusammenschmelzen von Chlorpalladammonium oder von Einfach-Schwefelpalladium mit Pottasche und Schwefel die dem Natrium-Sulfopalladat entsprechende Kalium-Verbindung entstehen werde; diefs ist indefs nicht der Fall: man erhält anstatt

eines löslichen ein in Wasser ganz unlösliches Sulfosalz, das neben Schwefelkalium und Zweifach-Schwefelpalladium allem Anschein nach das Subsulfuret des Palladiums (Pd_2S) als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Schmilzt man nämlich 2 Theile Chlorpalladammonium (oder 1 Theil gewöhnliches Schwefelpalladium) mit 12 Theilen reiner Pottasche und 12 Theilen Schwefel 10 Minuten lang über der Gebläselampe bei Rothglühhitze zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich bei der Behandlung mit Wasser zum gröfseren Theil mit intensiv brauner Farbe löst[1]), unter Hinterlassung zahlloser, lebhaft metallglänzender, äufserst dünner, sechsseitiger Krystallblättchen von prachtvoll blauvioletter Farbe. Meistens finden sich in der obersten, bisweilen auch in der untersten Schicht der Schmelze etwas gröfsere Blätter eingelagert, an denen man schon mit blofsem Auge die Form deutlich erkennen kann.

Durch Waschen mit Wasser werden diese Krystallchen leicht vollkommen rein erhalten. Dieselben erscheinen nach dem Trocknen stahlblau.

Diese schöne Verbindung zeigt äufserlich eine gewisse Aehnlichkeit, ja in der Form eine völlige Uebereinstimmung mit dem unter 10 (in der 3. Abhandlung) beschriebenen Kaliumplatin-Sulfoplatinat; doch besitzt sie, wie zahlreiche damit angestellte Analysen zeigen und wie auch ihr Verhalten ausweist, eine von der jener Platin-Verbindung wesentlich abweichende Constitution.

Bei der Analyse derselben wurde folgendermaafsen verfahren.

Behufs der Bestimmung des Schwefels und des Palladiums wurde die Substanz mit etwa der vierfachen Menge Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen. Im wäfsrigen Auszuge der Schmelze wurde die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. Der in Wasser unlösliche Rück-

1) Aus dieser Lösung, die neben einem grofsen Ueberschufs von Kaliumpolysulfuret eine nicht unbedeutende Menge von Kalium-Sulfopalladat enthält, kann durch Salzsäure das Schwefelpalladium gefällt werden, um als Material zu neuen Schmelzungen zu dienen.

stand [1]), ein dunkelschwarzbraunes Pulver wurde durch anhaltendes und heftiges Glühen über dem Gebläse in metallisches Palladium verwandelt. Das erhaltene Metall wurde nach dem völligen Erkalten durch Behandlung mit Wasserstoff von der oberflächlichen Oxydschicht befreit.

Zur Bestimmung des Kaliums (und Palladiums) wurde die Substanz durch Königswasser zersetzt. Dabei findet auffallenderweise nicht einmal vorübergehend eine Ausscheidung von Schwefel statt, sondern es entsteht schnell eine

1) Dieser Rückstand, der übrigens auch beim Schmelzen des Natriumsulfopalladats (s. oben S. 521) mit Salpeter und Kali von ganz ähnlicher Beschaffenheit erhalten wird, enthält aufser Palladium und Sauerstoff keine anderen Bestandtheile. Er giebt an Königswasser etwas Palladium und zwar, wie es scheint, in variabler Menge ab; der mit Königswasser erschöpfte Rest aber, ein vollkommen gleichmäfsiges, hellbraunes Pulver, zeigt immer dieselbe Zusammensetzung.

Diese letztere Substanz, die ich nach dem angedeuteten Verfahren wiederholt und stets von derselben Beschaffenheit erhalten habe, widersteht mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit der Einwirkung selbst des kochenden Königswassers; dagegen wird sie mit der gröfsten Leichtigkeit, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Wasserstoff reducirt. Bei dieser Reduction entsteht nur Wasser und der Rückstand ist reines Palladium

Diese Substanz ist demnach eine einfache Verbindung von Palladium mit Sauerstoff und zwar in einem durch die empirische Formel Pd_5O_6 ausgedrückten Verhältnifs.

Es verloren nämlich 0,172 Grm. desselben bei der Reduction im Wasserstoffstrome 0,026 Grm. Sauerstoff. Das zurückbleibende Palladium, das sich bei der Untersuchung vollkommen rein erwies, wog 0,146 Grm.

	Berechnet nach Pd_5O_6:	Gefunden:
Pd	84,74 Proc.	84,88
O	15,26 »	15,12
	100,00.	

Aus Gründen, die ich bei einer anderen Gelegenheit näher darzulegen haben werde, bin ich geneigt, als rationellen Ausdruck für die in Rede stehende Verbindung die Formel $4\,PdO, PdO_2$ vorzuschlagen.

Diese neue Verbindung, die sich unter dem Mikroskop als ein vollkommen homogenes, hellbraunes, völlig glanzloses Pulver darstellt, giebt beim Glühen über einem gewöhnlichen Gasbrenner nur langsam Sauerstoff ab, vollständig verliert sie denselben erst nach anhaltendem, heftigem Glühen über dem Gebläse.

vollkommen klare braune Lösung, die den ganzen Schwefelgehalt der Verbindung als Schwefelsäure enthält. Aus dieser Lösung wurde nach der Verdünnung mit Wasser das Palladium durch Schwefelwasserstoff gefällt und in dem Filtrat das Kalium als Sulfat bestimmt. Das getrocknete Schwefelpalladium wurde so, wie es oben (S. 521) angegeben ist, in metallisches Palladium verwandelt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1) 0,330 Grm. (bei 100 bis 110° getr.), durch Königswasser zersetzt, gaben 0,106 Grm. Kaliumsulfat und 0,2015 Grm. Palladium.

2) 0,261 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,474 Grm. Baryumsulfat und 0,159 Grm. Palladium.

3) 0,355 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,116 Grm. Kaliumsulfat und 0,216 Grm. Palladium.

4) 0,227 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,408 Grm. Baryumsulfat.

5) 0,213 Grm., bis zur Erschöpfung mit Salzsäure behandelt, gaben 0,070 Grm. Kaliumsulfat.

6) 0,260 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,457 Grm. Baryumsulfat und 0,158 Grm. Palladium.

Aus diesen Daten berechnet sich für Kalium, Palladium und Schwefel das relative Atomverhältnifs

K	Pd	S
2 :	3 :	4

Da es nun, nach der Bildung der Krystalle zu urtheilen, kaum zweifelhaft seyn kann, dafs dieselben neben Schwefelkalium Zweifach-Schwefelpalladium enthalten, so läfst sich aus dem obigen Zahlenverhältnifs kein Ausdruck ableiten, der mehr Wahrscheinlichkeit für sich hätte als die Formel

$$K_2S, Pd_2S \} PdS_2$$

Dieser Formel entsprechen folgende Zahlen:

		Berechnet:		Gefunden:					
				I	II	III	IV	V	VI
K_2	= 78,26	14,87	Proc.	14,40	—	14,65	—	14,69	—
Pd_8	= 319,80	60,80	„	61,00	60,92	60,67	—	—	60,77
S_4	= 128,00	24,33	„	—	24,94	—	24,68	—	24,14
	526,06	100,00.							

Hiernach wird also in der fraglichen Verbindung die bis jetzt nicht bekannte, dem von Kane entdeckten Palladiumsuboxyd (Pd_2O) entsprechende Schwefelungsstufe, d. h. *Palladiumsubsulfuret* oder *Halb-Schwefelpalladium* (Pd_2S) vorausgesetzt.

Diese Voraussetzung dürfte umsozulässiger erscheinen, als es ziemlich leicht gelingt, das Halb-Schwefelpalladium im reinen Zustande abzuscheiden und zwar unter Umständen, die es sehr wahrscheinlich machen, daſs dasselbe an der Bildung des in Rede stehenden blauen Sulfosalzes einen wesentlichen Antheil nimmt.

Da das Zweifach-Schwefelpalladium die hohe Temperatur, bei der die Schmelze bereitet wird, nur unter der Form des Alkali-Sulfopalladates ohne zersetzt zu werden verträgt, während es, für sich auf dieselbe Temperatur erhitzt, unter Verlust von Schwefel in Halb-Schwefelpalladium übergeht (s. oben), so lieſs sich — die Formel K_2S, $Pd_2S \{ PdS_2$ für das blaue Sulfopalladat als richtig angenommen — erwarten, daſs bei einer Verminderung des Gehaltes der Schmelze an Schwefelkalium auch der Gehalt derselben an Zweifach-Schwefelpalladium sich vermindern, dagegen die Menge des zugleich entstehenden Halb-Schwefelpalladiums sich entsprechend vergröſsern werde. Dieſs verhält sich in der That so; ja es lassen sich Bedingungen treffen, unter denen fast der ganze Palladiumgehalt der Schmelze in die Form des Halb-Schwefelpalladiums eintritt.

Diesen Bedingungen ist entsprochen, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Theil Chlorpalladammonium (oder ½ Theil Einfach-Schwefelpalladium), 6 Theilen Pottasche[1]),

1) Anstatt der Pottasche kann auch eine gleiche Menge von Soda angewendet werden.

6 Theilen Schwefel und 3 Theilen Salmiak 15 bis 20 Minuten bei heller Rothgluth über der Gebläselampe zusammenschmilzt. Der Salmiak, indem er sich mit dem gröfseren Theil der Pottasche umsetzt, bewirkt durch Bildung von Chlorkalium die Verarmung der Schmelze an Schwefelkalium; zugleich macht das Chlorkalium die Schmelze strengflüssiger, wodurch die Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels und die Umwandlung des Zweifach-Schwefelpalladiums in Halb-Schwefelpalladium wesentlich befördert wird.

Die erkaltete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser eine hellgelbe Lösung, die kein Kalium-Sulfopalladat enthält; ungelöst hinterbleibt, abgesehen von einer sehr geringen (durch Abschlämmen leicht zu entfernenden) Menge des blauen Sulfopalladates, ein grauer, spröder Regulus, der, wie die folgenden Analysen zeigen, die Zusammensetzung des Halb-Schwefelpalladiums besitzt:

1) 0,175 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,172 Grm. Baryumsulfat und 0,152 Grm. Palladium.
2) 0,272 Grm (einer anderen Bereitung) gaben 0,256 Grm. Baryumsulfat und 0,237 Grm. Palladium.

Diese Zahlen stimmen hinlänglich zu der Formel Pd_2S.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.
Pd_2	= 213,2	— 86,95	Proc.	86,86	87,13
S	= 32,0	— 13,05	»	13,48	12,92
	245,2	100,00.			

Das *Halb-Schwefelpalladium*, nach der angedeuteten Methode bereitet, bildet kleinere oder gröfsere, geflossene Reguli; ich habe dieselben bis zur Gröfse einer kleinen Erbse erhalten. Die kleineren Exemplare pflegen vollkommen glattwandig zu seyn, die gröfseren sind an der Oberfläche häufig etwas blasig und löcherig, bisweilen auch mit kleinen warzenförmigen Erhebungen versehen. Sie sind ziemlich hart und so spröde, dafs sie zu Pulver zerrieben werden können; das Pulver ist aschgrau. Sie zeigen auf frischen Bruchflächen ziemlich lebhaften Metallglanz, weifs-

graue Farbe und ein feinkörnig krystallinisches Gefüge. Ihr spec. Gewicht ist (bei 15° C.) = 7,303.

Das Halb-Schwefelpalladium besitzt einen hohen Grad chemischer Beständigkeit: es wird von einfachen Säuren gar nicht und selbst von kochendem Königswasser nur sehr unbedeutend angegriffen.

Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu glänzenden Kügelchen, die, selbst wenn man das Erhitzen durch ein Gebläse unterstützt, nur langsam Schwefel verlieren. Sie büfsen in Folge des Schwefelverlustes zwar allmählich ihre Sprödigkeit ein, so dafs sie nicht mehr zerrieben werden können, doch halten sie selbst nach lange fortgesetztem Erhitzen immer noch etwas Schwefel hartnäckig zurück. Hieraus folgt, dafs die Sulfurete des Palladiums durch bloſses Rösten oder Erhitzen nicht mit Sicherheit in reines Palladium verwandelt werden können, wie diefs schon H. Rose[1]) angegeben hat.

Auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird das Halb-Schwefelpalladium nur schwierig und langsam zersetzt; erst bei der Temperatur der Rothgluth beginnt die Reduction und sie schreitet so träge vorwärts, dafs noch nach stundenlangem Erhitzen das Auftreten kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff beobachtet wird.

Nach diesen Ausführungen über die Bildung und das Verhalten des Halb-Schwefelpalladiums wird die Annahme, dafs dasselbe als näherer Bestandtheil in dem blauen Sulfopalladat enthalten sey, nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Vielleicht liefse sich die Bildung dieses letzteren einfach durch die Annahme erklären, dafs das anfangs in der Schmelze enthaltene (respective darin entstehende) Einfach-Schwefelpalladium sich bei höherer Temperatur unter dem disponirenden Einflusse des Schwefelkaliums im Sinne der Zeichen

$$3PdS = Pd_2S + PdS_2$$

zersetzt und dafs beide Sulfurete, das Halb- und das Zwei-

1) *Traité de chimie analytique, II.* 317.

fach-Schwefelpalladium, gleichzeitig mit Schwefelkalium zum basischen Sulfosalze, eben der blauen Verbindung, zusammentreten.

Die für letztere aufgestellte Formel

$$K_2 S, Pd_2 S \} Pd S_2$$

würde sich mit dieser Annahme in völliger Uebereinstimmung befinden.

Typisch gefaſst würde diese Formel etwa die folgende Gestalt annehmen:

$$\left.\begin{matrix} K_2 \\ \overset{IV}{Pd} \\ \overset{\prime\prime}{Pd_2} \end{matrix}\right\} S_4$$

Als Ausdruck für die Structur der Verbindung könnten vielleicht die folgenden Zeichen gelten:

$$\begin{matrix} S & - & K_2 \\ | & & | \\ \overset{IV}{Pd} & = & S_2 \\ | & & | \\ S & - & \overset{\prime\prime}{Pd_2} \end{matrix}$$

worin die Gruppe Pd_2 als zweiwerthig betrachtet wird.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten des Kaliumpalladium-Sulfopalladats sey Folgendes bemerkt:

Dasselbe bildet hexagonale Krystallblätter, die unter Wasser gesehen prachtvoll blauviolett, nach dem Trocknen stahlblau erscheinen und die meistens so dünn sind, daſs schon ein Hauch sie verweht. Sie besitzen lebhaften Metallglanz und erweisen sich bei der mikroskopischen Betrachtung in sehr dünnen Schichten mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe durchscheinend. Sie sind vollkommen luftbeständig und unlöslich sowohl in kaltem als in heiſsem Wasser.

Bei Luftabschluſs erhitzt, gerathen sie, indem sie sich biegen und verziehen, in eine eigenthümliche wirbelähnliche Bewegung; bei schnellem und starkem Erhitzen zerfallen sie unter schwachem Sprühen in kleinere Fragmente, erfahren aber dabei keine Zersetzung, da die Sprüherschei-

nung weder vom Auftreten freien Schwefels noch von einer Gasentwicklung begleitet ist.

Wird das Erhitzen im Wasserstoffstrome vorgenommen, so zeigen sich Anfangs dieselben Erscheinungen; erst wenn die Temperatur bis zur Rothgluth gesteigert wird, erfolgt unter Auftreten von Schwefelwasserstoff partielle Reduction. Der Verlust an Schwefel, den die Verbindung hierbei erleidet, beträgt, wenn man schliefslich helle Rothgluth angewendet hatte, nahezu die Hälfte des Gesammtgehaltes. Die Bildung von Wasser wird während der Reduction durchaus nicht beobachtet.

Der Reductionsrückstand erscheint nach dem Erkalten unter Wasserstoff als ein rothbraunes, mit weifsgrauen, mattglänzenden Punkten untermengtes Pulver. Derselbe löst sich in luftfreiem Wasser zum Theil mit tiefbrauner Farbe. Die Lösung, von stark alkalischer Reaction und hepatischem Geruch, enthält fast sämmtliches Kalium und etwa $\frac{1}{6}$ vom Palladium der ursprünglichen Verbindung; sie läfst auf Zusatz von Salzsäure sofort Zweifach-Schwefelpalladium in schwarzbraunen Flocken fallen.

Der in Wasser unlösliche Theil des Reductionsrückstandes, ein dichtes schwarzgraues Pulver, besteht der Hauptsache nach aus metallischem Palladium, doch bleibt demselben gewöhnlich etwas Schwefelpalladium als lockeres schwarzes Pulver beigemengt, — wohl eine Folge davon, dafs die wäfsrige Lösung des alkalischen Sulfopalladates schon vor und während der Filtration unter Lufteinflufs eine partielle Zersetzung erleidet.

Ich weifs diese Reductions-Erscheinungen nicht anders und nicht besser zu interpretiren als im Sinne der folgenden Zeichen, denen indefs, wie ich ausdrücklich bemerken will, die beobachteten Versuchszahlen nicht ganz genau entsprechen.

$$2(K_2S, Pd_2S \{ PdS_2) + 8H = 4H_2S + 2K_2S, PdS_2 + 5Pd$$ [1]).

1) Ich bin nach diesen Beobachtungen geneigt, die Reduction des unter

Sicher ist, dafs in dem wäfsrigen Auszuge des Reductionsrückstandes auf 4 At. Kalium 1 At. Palladium enthalten ist. Es wurden nämlich aus einem solchen Auszuge bei der Analyse 0,152 Grm. Kaliumsulfat und 0,048 Grm. Palladium erhalten, was sehr nahe jenem atomistischen Verhältnifs entspricht.

Es zeigt sich also, dafs ein Theil des in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Zweifach-Schwefelpalladiums unter der Form des basischen Kaliumsulfopalladates

$$2K_2S, PdS_2$$

der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs widersteht, ganz ähnlich wie etwa das für sich so leicht reducirbare Fünffach-Schwefelantimon in der Form des Natrium-Sulfantimoniats selbst bei starkem Erhitzen im Wasserstoffstrome sich beständig erweist.

Wird das Kaliumpalladium-Sulfopalladat mit mäfsig con-

10. beschriebenen Kaliumplatin-Sulfoplatinats in ähnlicher Weise und etwas anders zu deuten, als ich es früher versucht habe.

Bekanntlich verliert diefs Sulfosalz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome $\frac{2}{3}$ seines Schwefelgehaltes. Der graubraune Reductionsrückstand ist zum kleineren Theil in heifsem Wasser mit brauner Farbe löslich. Diese Lösung reagirt stark alkalisch und läfst auf Zusatz von Salzsäure braunes Zweifach-Schwefelplatin fallen; dieselbe enthält also nicht Einfach-Schwefelplatin, wie ich früher angenommen habe. Der in Wasser unlösliche Rest, ein dichtes bräunlichgraues Pulver, besteht wesentlich aus Platin mit etwas Schwefelplatin. Bei meinen früheren Versuchen war das Verhältnifs dieses im unlöslichen Rückstande bleibenden Platins zu dem (als Sulfosalz) durch Wasser ausziehbaren nicht bestimmt worden. Bei einem Versuche, den ich jetzt angestellt habe, betrug das in Lösung übergegangene Platin zwischen $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{8}$ von dem im unlöslichen Rückstande verbliebenen. Ich halte es hiernach für wahrscheinlich, dafs die Wirkung des Wasserstoffs auf das Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:

$$2(K_2S, 3PtS \{ PtS_2) + 16H = 8H_2S + 2K_2S, PtS_2 + 7Pt.$$

Dafs die beobachteten Werthe den Voraussetzungen dieser Formelgleichung nur annähernd entsprechen, mag zum Theil darin seinen Grund haben, dafs beim längeren Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrome das Schwefelkalium auf das Glas der Reductionsröhre einen starken und deutlich wahrnehmbaren Angriff ausübt. Uebrigens wird auch bei der Reduction der oben beschriebenen Palladium-Verbindung das Glas ziemlich stark angegriffen.

centrirter Salzsäure übergossen, so giebt es, indem es schnell seine blaue Farbe verliert und dunkelstahlgrau wird, allmählig den ganzen Kaliumgehalt an die Säure ab; dabei findet, selbst wenn man die Wirkung der Säure durch Erwärmen unterstützt, auffallenderweise keine oder doch nur eine kaum bemerkbare Bildung von Schwefelwasserstoff statt, ebensowenig wird das Auftreten von freiem Wasserstoff beobachtet. Der salzsaure Auszug enthält nichts als Chlorkalium und er ist namentlich von Palladium völlig frei.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses interessanten Verhaltens beschäftigt und hoffe später Näheres darüber mittheilen zu können.

Die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen sind die ersten Beispiele von Sulfosalzen des Palladiums und sie bieten als solche einiges Interesse dar, umsomehr, als das Studium derselben zur Isolirung und genaueren Kenntnifs der bis jetzt unbekannten Schwefelungsstufen, des Halb- und des Zweifach-Schwefelpalladiums, geführt hat.

Man hat bisher das Palladium gewöhnlich den sogenannten positiven Metallen beigezählt, häuptsächlich wohl mit Rücksicht darauf, dafs das Schwefelpalladium sich in Schwefelammonium nicht löst. Die Thatsache, dafs das Palladium wahre Sulfosalze zu bilden vermag, ist dieser hergebrachten Auffassung wenig günstig; sie weist vielmehr aus, dafs diefs Metall wie das Platin einen mehr negativen Charakter besitzt. Ganz richtig hat C. Claus, der gründliche Kenner der Platinmetalle, in seiner bekannten Classification[1]) das Palladium an das negative Ende der »Nebenreihe« verwiesen, wo es sich mit dem entsprechenden Gliede der »Hauptreihe«, dem Platin, zu einem Paar durch zahlreiche Analogien in nahe Beziehung zu einander gestellter Elemente vereinigt findet.

Berlin, im September 1870.

1) Chem. Centralbl. 1860. S. 674

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

V. *Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums; von L. Pfaundler und Hugo Platter.*

(Aus d. Berichten d. Wiener Akad. Juli 1870; von HH. Verf. übersandt.)

A. Unsere früheren Messungen.[1])

In der Festschrift zur dreiundvierzigsten Naturforscherversammlung hatten wir eine Anzahl von vorläufigen Versuchen veröffentlicht, welche den Zweck hatten zu ermitteln, ob sich die von uns aus theoretischen Gründen vermuthete Abweichung der Capacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums auf dem Wege von Mischungsversuchen nachweisen lasse.

Unsere ziemlich zahlreichen Messungen führten bei der Berechnung zu der Formel:

$$c = 1 - 0{,}095524\,t + 0{,}053564\,t^2 - 0{,}007035\,t^3 + 0{,}000271\,t^4.$$

Entsprach auch die nach dieser Formel construirte Curve den Capacitäten in Bezug auf die *Richtung* der Abweichungen unseren Erwartungen, so überraschte sie doch zu sehr durch die *Gröfse* derselben, indem sich zwischen 6 und 7° C. ein Maximum der Capacität = 1,194, also eine Abweichung von nahezu $\frac{1}{5}$ ergeben würde. Die weitgehenden, zum Theil unangenehmen Folgerungen, die sich aus dieser Entdeckung hätten ergeben müssen, so wie die noch keineswegs ausreichende Genauigkeit unserer, wenn auch mit Sorgfalt ausgeführten Versuche veranlafste uns daher, am Schlusse der Abhandlung die erhaltenen Resultate als der nöthigen Sicherheit entbehrend zu bezeichnen und genauere Messungen in Aussicht zu stellen.

Im Winter 1869 bis 70 wiederholten wir unsere Mischungsversuche mit einem neuen Geifsler'schen Thermometer, das in $\frac{1}{50}$° C. getheilt war. Die erhaltenen Resultate stimmten zum Theil recht gut mit unserer Formel,

1) S. Ann. Bd. 140, S. 574. P.

wichen aber zum Theil auch beträchtlich davon ab; keineswegs aber liefsen sie sich mit einer Constanz der Capacität zusammenreimen.

Wir unterzogen darauf sowohl das neue als das im vorigen Winter benutzte Thermometer neuerdings einer umfassenden Vergleichung mit einem in $\frac{1}{10}^{0}$ C. getheilten Normalthermometer von Geifsler, dessen Fundamentalpunkte und Kaliber sorgfältig geprüft worden waren. Diese Vergleichung dauerte mehrere Tage lang, da wir die Temperatur des Bades unter stetem Rühren sehr langsam steigen und sinken liefsen. Die erhaltenen Correcturen waren sehr klein und erklärten nicht im Entferntesten die Abweichungen der Mischungstemperatur.

Wir unternahmen nun daneben Versuche nach der von Einem von uns früher beschriebenen Methode mittelst des elektrischen Stromes [1]). Die so erhaltenen Resultate stimmten nun mit unserer Formel *gar nicht* überein, sondern liefsen vielmehr die *Capacität als sehr nahe constant* erscheinen. Während wir noch damit umgingen, durch Eintauchen erhitzter mit Quecksilber gefüllter Glaskugeln [2]) mit dünnem Stiel entscheidende Resultate zu erhalten, erschienen in den Märzheften *der Comptes rendus* die Abhandlungen von Hirn, Jamin und Regnault über denselben Gegenstand.

Die Untersuchungen von Hirn, ausgeführt mit dem genialen Geschicke und der gewissenhaften Genauigkeit, welche diesem Physiker eigen ist, widerlegten die Resultate unserer Mischungsversuche, bestätigten dagegen die, welche wir mittelst des elektrischen Stromes erhalten hatten. Sie ergaben nämlich ein bei weitem langsameres Ansteigen der Capacität als nach unserer Formel, doch auch ein rascheres, als nach der Formel von Regnault.

1) Diese Sitzungsber. Bd. LIX. Januar-Heft 1869.

2) Eine Methode, die sehr viel Aehnlichkeit mit der von Hirn später zu erwähnenden besitzt. Sie wurde von uns im verflossenen Winter in einer Sitzung der Innsbrucker naturwissenschaftlich-medicinischen Gesellschaft vorgetragen.

Die Messungen von Jamin wurden nach einer Methode geführt, die im Wesentlichen mit der oben erwähnten, auf Anwendung eines elektrischen Stromes basirten, übereinstimmt. Jamin hat diese Methode unabhängig, jedoch über ein Jahr später aufgefunden. Die von ihm mitgetheilten Resultate stimmen mit den von uns auf elektrischem Wege gefundenen überein, indem sie ebenfalls kein Maximum erkennen lassen, sondern die Capacität constant ergeben.

Regnault endlich machte, veranlafst durch die oben erwähnten Publicationen von Hirn und Jamin, eine Mittheilung über Versuche, die er vor längerer Zeit unternommen, aber leider nicht publicirt hatte. Ebenfalls überzeugt, dafs die Capacität des Wassers durch die Anomalie der Dichte beeinflufst werden müsse, hatte er durch sehr sinnreiche und exacte Versuche diesen Einflufs zu ermitteln gesucht. In der That hatten einige derselbe die Existenz solcher Abweichungen angedeutet, allein sie waren so gering, dafs er davon abstand, darüber etwas zu veröffentlichen. Aus dem Allen geht hervor, dafs die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums *nur geringe* Abweichungen haben könne.

Wie sollen wir uns aber die Abweichungen unserer nahe an 200 Mischungsversuche erklären, welche entschieden eine gewisse Regelmäfsigkeit zeigen und die Ablesefehler bei weitem übersteigen? Ehe wir uns der von Hirn vorgeschlagenen Erklärung anschliefsen wollten, mufsten wir noch einmal nach anderen Fehlerquellen suchen. Es gelang uns endlich eine solche aufzufinden. Im Interesse Solcher, die sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigen, glauben wir dieselbe hier mittheilen zu sollen.

Allen Physikern, die sich mit Thermometern beschäftigen, ist sehr wohl bekannt, dafs dieselben sehr oft den wahren Nullpunkt verändern. Mifst man daher eine Temperaturdifferenz mittelst zweier Thermometer, in der Weise, dafs man an dem einen die untere, am andern die obere Temperatur abliest, so ist man stets in Gefahr einen Fehler

zu begehen, wenn man nicht fortwährend die beiden Instrumente vergleicht.

Wir hielten es daher für sicherer, mit *einem und demselben* Instrumente alle drei Temperaturen zu messen, und so den Einflufs des falschen Nullpunktes zu eliminiren. Wir verfuhren also folgendermaafsen:

Zuerst senkten wir das Thermometer in das kältere Wasser, welches in Bewegung erhalten wurde. Nachdem wir uns überzeugt, dafs dasselbe innerhalb einer Zeitdauer die jedenfalls länger war als die Zeit, die bis zur Ablesung der Mischungstemperatur verstrich, keine merkliche Temperaturerhöhung mehr erlitt, übertrugen wir das Thermometer rasch ins wärmere Wasser, warteten daselbst mit Ablesen nicht länger als eben nöthig war, um das Thermometer constant werden zu lassen, und gossen dann gleich die Wassermengen zusammen. In die Mischung senkten wir dasselbe Thermometer, dessen Stand wir unter Umrühren beobachtet bis er constant geworden.

Indem wir so einen Fehler vermeiden wollten, führten wir einen anderen herbei, der viel gefährlicher wurde.

Senkt man nämlich ein feines Thermometer, das zuvor in wärmerem Wasser gestanden, in kälteres, so bleibt die Quecksilberkuppe zu hoch stehen. Umgekehrt bleibt sie zu tief, beim Ueberlangen in wärmeres Wasser. Erschüttern des Instrumentes verkleinert den Fehler nur, hebt ihn aber nicht auf. Bei unserem Verfahren wirkt nun aber dieser Fehler in dreifacher Weise, so dafs sich sein Einflufs auf das Resultat vervielfältigt.

Man mifst zuerst die Temperatur des kälteren Wassers t, das Thermometer zeigt hiebei, da es lange in diesem Bade verbleiben konnte, und meistens mit demselben noch etwas stieg, jedenfalls (nach Abzug der Nullpunktscorrection) nahe die Temperatur t. Dann mifst man das wärmere Wasser, dessen Temperatur t' sey; das Thermometer zeigt nun statt dessen $t'-r$, endlich mifst man die Mischungstemperatur τ, das Thermometer zeigt statt dessen $\tau+r$. Man mifst also das ere Temperaturintervall um $2r$ zu klein, das untere um r

zu grofs, welche Fehler im gleichen Sinne wirken und verursachen, dafs man die Capacität innerhalb des oberen Intervalles zu hoch berechnet. Sind die Wassermengen gleich grofs und nimmt man die Capacität constant an, so berechnet man aus den beiden vor der Mischung abgelesenen Temperaturen t und $t' - r$ die Mischungstemperatur $\frac{t+t'}{2} - \frac{r}{2}$, die abgelesene Mischungstemperatur dargegen ist $\tau + r = \frac{t+t'}{2} + r$. Die Differenz der beobachteten und berechneten Mischungstemperaturen beträgt also: $1\frac{1}{2}r$, und zwar müssen die beobachteten um diesen Betrag höher seyn.

Unsere beobachteten Temperaturen sind nun in der That stets höher als die berechneten, mit Ausnahme einer geringeren Anzahl von Versuchen, bei welchen aus besonderer Veranlassung in umgekehrter Weise verfahren, nämlich das wärmere Wasser zum kältern gegossen und daher die Reihenfolge der Temperaturablesungen ebenfalls umgekehrt wurde.

Nach dieser zweiten Art zu experimentiren liest man zuerst die Temperatur des wärmeren Wassers t' ab, dann die kältere t, statt welcher man findet $t + r$, dann die Mischungstemperatur τ, wofür man findet $\tau - r$, Man findet demnach offenbar das untere Intervall zu klein im Verhältnifs zum oberen, und daher die Capacität innerhalb des unteren Intervalles zu grofs im Verhältnifs zu der im oberen Intervall.

Dafs wir dieses entgegengesetzte Verfahren gerade bei jenen Versuchen einschlugen, bei welchen die obere Temperatur über 7° C. lag, hatte zur Folge, dafs wir die Capacitäten von dort an wieder abnehmend fanden.

Zum Nachweis und zur Messung dieses Fehlers führten wir folgende Versuchsreihen an:

Ein sehr grofses Gefäfs wurde mit schlechten Wärmeleitern umgeben, und in das darin enthaltene Wasser, welches fortwährend in Bewegung erhalten wurde, ein empfindliches Thermometer A, eingetaucht. Knapp daneben war

ein zweites Thermometer B, das nämliche Instrument, das zu unseren Messungen gedient hatte, befestigt. Nach längerem Verweilen wurde nun der beiderseitige Stand abgelesen, dann das Thermometer B herausgenommen, einige Zeit in wärmeres oder kälteres Wasser getaucht, dann rasch wieder an die Seite des Thermometers A zurückgebracht. War die fühere Differenz der beiden Instrumente Δ, so war sie jetzt Δ' und die Gröfse $\Delta - \Delta' = r$ ist dann der Fehler, der durch das Zurückbleiben der Quecksilbersäule hervorgebracht wurde, und den wir Retardation nennen wollen.

Die nachfolgende Tabelle enthält zwei solche Versuchsreihen. Bei der ersten wurde das Thermometer B zuvor in ein wärmeres, bei der zweiten in ein kälteres Bad gebracht. Die aus den Differenzen berechnete Retardation ist unter r zu ersehen.

Tafel I.

Das Thermometer sinkt bis zur abgelesenen Temperatur.

No.	Temper. d. Bades für die Vergleichung d. Therm.	Temper. des Therm. *B* vor dem Eintauchen mit *A*	Retardation *r*
1	1,52° C.	12,59	0,06
2	1,54	12,59	0,11
3	1,60	12,60	0,08
4	1,645	12,60	0,095
5	1,68	12,60	0,08
6	1,905	10,80	0,085
7	1,925	10,80	0,065
8	1,97	10,84	0,03
9	2,16	6,50	0,08
10	2,19	5,60	0,07
11	2,215	5,20	0,055
12	2,23	5,00	0,04
13	2,26	5,00	0,07
14	2,29	5,00	0,06
15	2,30	5,00	0,06
16	2,83	11,10	0,07
17	2,83	11,15	0,07
18	2,85	11,20	0,06
19	5,53	12,38	0,07
20	5,54	12,40	0,06
21	5,545	12,40	0,055
22	5,555	12,40	0,065
23	5,56	12,40	0,07
24	5,58	12,40	0,09
25	5,615	12,41	0,085
26	6,17	12,60	0,03
27	6,18	12,62	0,03
28	6,23	13,64	0,03

Arithm. Mittel mit Ausnahme der letzten drei Zahlen = 0,0654

Tafel II.

Das Thermometer steigt bis zur abgelesenen Temperatur.

No.	Temper. d. Bades für die Vergleichung d. Therm.	Temper. des Therm. *B* vor dem Eintauchen mit *A*	Retardation *r*
1	2,43	1,00	—0,02
2	2,47	1,00	—0,03
3	2,50	0,50	—0,03
4	2,515	0,50	—0,025
5	2,54	0,50	—0,02
6	2,58	1,40	—0,03
7	2,63	2,50	—0,02
8	5,72	0	—0,02
9	5,72	0	—0,02
10	5,73	0	—0,02
11	5,735	0,3	—0,025
12	5,735	0,3	—0,025
13	5,83	— 2,5	—0,04
14	5,84	— 1	—0,02
15	5,86	— 1	—0,02
16	6,30	3,45	—0,01
17	6,32	4	—0,01
18	6,335	4,1	—0,015

Arithm. Mittel = — 0,022

Aus diesen Zahlen läſst sich folgendes ersehen:

1. Die Retardation beim Herabgehen des Quecksilberfadens ist unregelmäſsiger und (im Mittel 3 mal) gröſser als beim Hinaufsteigen. Es ist dieſs auch begreiflich, da beim Ansteigen die Quecksilbersäule

dem Drucke der Ausdehnung weichen *mufs*, während sie beim Sinken Lücken lassen kann.

2. Die Retardation nimmt ab mit der absoluten Höhe der Temperatur. Diefs läfst vermuthen, dafs die gröfsere Länge des Fadens von geringerem Einflufs auf die Reibung seyn müsse, als die mindere Dünnflüssigkeit des Quecksilbers bei tieferen Temperaturen.

Es folgt aus 1. auch noch, dafs der Fehler in der Messung der Mischungstemperatur bei der ersten Art zu experimentiren gröfser seyn müsse, als bei der zweiten; denn nennen wir die Retardation beim Sinken r'', die beim Steigen r', so hat man im ersten Fall:

statt t, t' und τ

abgelesen $t, t' - r'$ und $\tau + r''$.

Man berechnet also die Mischungstemperatur

$$= \frac{t+t'}{2} - \frac{r'}{2}$$

und beobachtet dieselbe

$$= \tau + r'' = \frac{t+t'}{2} + r',$$

der Unterschied beträgt daher:

$$r'' + \frac{r'}{2}.$$

Bei der zweiten Art zu experimentiren hat man

statt $t,' t$ und τ

abgelesen $t', t + r''$ und $\tau - r'$.

Man berechnet daher die Mischungstemperatur

$$= \frac{t'+t}{2} + \frac{r''}{2}$$

und beobachtet dieselbe

$$= \tau - r' = \frac{t'+t}{2} - r'$$

der Unterschied beträgt also

$$-\left(r' + \frac{r''}{2}\right).$$

Nimmt man, wie die obigen Versuche ergaben, r'' 3mal so grofs als r', so ist Abweichung

im ersten Falle

$$3\tfrac{1}{2}\, r'$$

im zweiten Falle

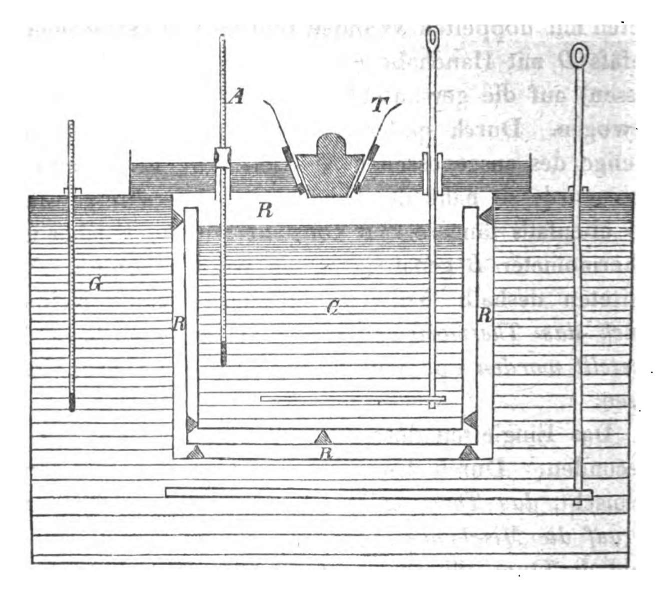
$$-\, 2\tfrac{1}{2}\, r'.$$

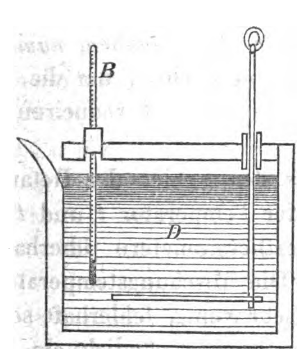
Diefs stimmt nun insofern mit unseren Beobachtungen überein, als die Mischung nach der ersten Art stets gröfsere und positive Werthe ergaben, während die nach der zweiten meistens negativ waren, oder doch nur kleine positive Werthe erhielten. Die Abweichungen sind aber ihrer absoluten Gröfse nach, sowie auch in Bezug auf das stärkere Ueberwiegen der positiven Werthe, durch die Retardation allein nicht ganz zu erklären, so dafs sich also nach Abrechnung der letzteren immer noch eine Aenderung der Capacität als Einflufs nehmend ergiebt. Statt nun die früheren Versuche in diesem Sinne umzurechnen, zogen wir vor neue anzustellen, bei denen der Einflufs der Retardation garnicht platzgreifen konnte, und auch sonst das Verfahren genauer war.

B. Neue Messungen.

Bei denselben wurde der umstehend ersichtliche Apparat benutzt:

Man erkennt daselbst das Calorimeter *C*, worin die Mischung stattfand, welches zur Verhinderung eines Einflusses der Bethauung doppelte Wände hatte, zwischen denen ein trockenes Luftquantum hermetisch eingeschlossen war. Dieses Calorimeter wurde in den ringsum von kaltem Wasser umgebenen Raum *R* versenkt. Die in dem Gefäfs *G* enthaltene Wassermenge betrug ungefähr 60 Litre, sie war aufserdem noch mit einer Schicht von Sägespänen (in der Zeichnung weggelassen) umgeben. Von oben war der Raum durch ein flaches Gefäfs angeschlossen, welches ebenfalls kaltes Wasser enthielt, dessen Temperatur mit der in *G* auf gleicher Höhe erhalten wurde. In der Mitte besafs dieses Gefäfs eine weite Oeffnung, in welche ein sehr dünnwandiger Trichter aus Messingblech *T* so eingesetzt werden konnte, dafs seine unmittelbare Berührung mit de-





kalten Gefäfse durch dazwischen gelegte Korkstücke gehindert wurde. Die Trichteröffnung wurde aufserdem durch einen Kork verschlossen. Aufserdem waren noch zwei Oeffnungen für das Thermometer und den Rührer vorhanden. Ein anderes Thermometer und ein gröfserer Rührer standen im äufseren Gefäfse.

In diesem Apparate konnte nun die Umgebung des Calorimeters und daher auch das in demselben enthaltene gewogene kalte Wasser sehr lange Zeit auf völlig constanter Temperatur erhalten werden. Das Thermometer *A* wurde vor dem Einsenken in das Calorimeter eine Zeit lang in Eiswasser getaucht, damit es *von unten ansteigend* die zu messende Temperatur erreichte, welche es, da es lange darin verweilen konnte, genau zu messen gestattete.

Das wärmere Wasser wurde in dem daneben gezeichneten mit doppelten Wänden und Deckel versehenen Blechgefäfs *D* mit Handhabe (diese ist in der Zeichnung weggelassen) auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann gewogen. Durch späteres Zurückwägen ermittelte man die Menge des ausgegossenen Wassers. Die Temperatur desselben wurde so nahe der Umgebungstemperstur gewählt, dafs sie ebenfalls längere Zeit constant blieb und daher mit dem Thermometer *B* genau gemessen werden konnte. Wir arbeiteten deshalb theilweise in einem kühlen Kellerraume. *Auch das Thermometer B war zuvor in kälteres Wasser gestellt worden* und wurde während des Umrührens abgelesen.

Das Eingiefsen durch den Trichter dauerte nur wenige Secunden. Durch Umrühren wurden die Wassermengen gemischt, *das Thermometer A erreichte ebenfalls von unten herauf die Mischungstemperatur*, die abgelesen wurde, sobald die Quecksilberkuppe nicht mehr weiter anstieg. Nach *jedem* Versuche wurden dann die beiden Thermometer nebeneinander und zuwar *unter gleichen Bedingungen, nämlich von unten ansteigend,* mit einander verglichen, um die Angaben des Instrumentes *B* auf die von *A* reduciren zu können.

Auf diese Weise glauben wir den Fehler der Retardation eliminirt und die Messung der Temperatur t und t' so sicher als diefs mit Quecksilberthermometern überhaupt möglich ist, gemacht zu haben. Die Mischungstemperatur τ allein konnte, aber auch nur um sehr wenig, fehlerhaft seyn. Das einfliefsende warme Wasser konnte nämlich ein bischen Wärme an die unteren, kälteren Theile des Trichters abgeben. Bei dem geringen Wasserwerthe dieser Theile kommt dieser Fehler, wie sich leicht berechnen läfst, nicht mehr in Betracht; wäre er aber noch von Einflufs, so müfste er die beobachtete Mischungstemperatur *erniedrigen*.

Wichtiger ist die zweite Fehlerquelle, die darin liegt, dafs hier die Mischungstemperatur der Umgebungstemperatur des Calorimeters nicht mehr gleich, sondern tieferliegend

ist. Nun konnte man zwar durch fortgesetzte Temperaturablesungen in gemessenen Zeitintervallen hinreichend erkennen, dafs dieser Einflufs innerhalb der Zeit vom Eingiefsen bis zum Ablesen von τ nur *äufserst wenig* beträgt. Jedenfalls aber würde hieraus gleichfalls *nur eine Erniedrigung von* τ folgen. Wir können daher um so sicherer behaupten, dafs die Werthe von τ nicht zu hoch sind.

Hieraus folgt aber, dafs die berechneten Wärmecapacitäten der oberen Intervalle sicher *nicht zu grofs* im Verhältnifs zu den unteren sind, dafs also das Ansteigen der Capacität mit der Temperatur eher zu langsam, als zu rasch gefunden werden mufste.

Die folgende Tabelle enthält nun die Resultate dieser Versuche. Die mit P, P', t, t', τ, τ' und $\tau - \tau'$ überschriebenen Columnen brauchen keine Erklärung. Die nächste Columne enthält die arithmetischen Mittel aus t und τ und aus τ und t'. Ist die Curve der Capacitäten nahezu eine Gerade, so kann man die mittleren Capacitäten zwischen t und τ' und zwischen τ und t' nahe gleich setzen den Capacitäten der Mittel aus den Temperaturen. Die vorletzte Columne enthält die unter dieser Voraussetzung berechneten Verhältnisse der Capacitäten und die letzte die Zunahmen der Capacität per 1° C. von dem ersten Mittel zum zweiten.

No.	P Gewicht des Wassers im Calorimeter in Grammen	P' Gewicht des zugegossenen Wassers in Grammen	t Temperatur zu P	t' Temperatur zu P'	τ Temperatur der Mischung beobachtet	τ' Temperatur der Mischung berechnet für $C=1$	Differenz $\tau - \tau'$	$\frac{t+\tau}{2}$; $\frac{\tau+t'}{2}$	Verhältnifs der Wärmecapacitäten von t bis τ und τ bis t'	Zunahme der Wärmecapacität per 1° Cels.
1	1436,2	1432,0	0,96	6,61	3,74	3,711	+0,029	2,35 ; 5,123	$C' = 1{,}01817\ C$	$\Delta C' = 0{,}00655\ C$
2	1442,5	1442,5	0,36	8,65	4,505	4,481	+0,024	2,433 ; 6,578	$C' = 1{,}01151\ C$	$\Delta C' = 0{,}00278\ C$
3	1411,9	1410,4	1,41	6,94	4,18	4,157	+0,023	2,795 ; 5,56	$C' = 1{,}01647\ C$	$\Delta C' = 0{,}00596\ C$
4	1435,8	1433,3	0,71	10,965	5,825	5,803	+0,022	3,268 ; 8,395	$C' = 1{,}00838\ C$	$\Delta C' = 0{,}00163\ C$
5	1486,3	1484,2	1,48	9,595	5,558	5,511	+0,047	3,519 ; 7,576	$C' = 1{,}02303\ C$	$\Delta C' = 0{,}00568\ C$
6	1425,1	1422,9	1,84	9,435	5,67	5,612	+0,058	3,755 ; 7,553	$C' = 1{,}03069\ C$	$\Delta C' = 0{,}00808\ C$
7	1407,3	1406,6	3,26	7,335	5,311	5,285	+0,026	4,285 ; 6,323	$C' = 1{,}02579\ C$	$\Delta C' = 0{,}01265\ C$
8	1431,4	1431,0	3,995	9,355	6,675	6,659	+0,016	5,335 ; 8,015	$C' = 1{,}01188\ C$	$\Delta C' = 0{,}00445\ C$
9	1430,8	1429,7	5,453	9,554	7,49	7,491	−0,001	6,472 ; 8,522	$C' = 0{,}99912\ C$	$\Delta C' = -0{,}00046\ C$
10	1432,9	1431,9	5,845	13,778	9,744	9,786	−0,042	7,795 ; 11,761	$C' = 0{,}97882\ C$	$\Delta C' = -0{,}00534\ C$
11	1449,7	1438,4	6,275	13,26	9,754	9,763	−0,009	8,015 ; 11,525	$C' = 0{,}99443\ C$	$\Delta C' = -0{,}00158\ C$

Aus diesen Werthen ersieht man Folgendes:

1. Die Differenzen $\tau - \tau'$ sind so klein, dafs sie die möglichen Versuchsfehler nur wenig übersteigen; es läfst sich also *mit voller* Strenge allerdings aus diesen Versuchen *kein* Beweis für eine merkliche Aenderung der Capacität innerhalb der ersten 11 Grade schöpfen.
2. Dennoch mufs zugegeben werden, dafs diese Versuche einen Einflufs der Dichtigkeitsanomalie in der von uns vermutheten Richtung *sehr wahrscheinlich* machen. Die gefundenen Abweichungen stimmen nämlich *der Richtung uach* auffallend mit unseren früher veröffentlichten Messungen überein, wenn sie auch der Gröfse nach sehr zurückbleiben.

Wir erlauben uns mit Rücksicht auf diesen zweiten Punkt Folgendes anzuführen. Unsere frühere Curve erreicht vor 7° das Maximum und senkt sich nach 11° wieder zur ursprünglichen Höhe nieder. Es müssen also hiernach alle Mischungsversuche innerhalb solcher Temperaturintervalle, welche zum gröfseren Theile in den aufsteigenden Theil der Curve fallen, positive Werthe für die Zahlen der letzten Columne liefern; wogegen dieselben negativ ausfallen müssen für Mischungsversuche, welche mit dem Intervall in den absteigenden Ast fallen. Theilt man nun die Versuche nach diesem Gesichtspunkte in zwei Gruppen, so müssen No. 1 bis inclusive No. 8 positive, No. 8 bis No. 11 negative Werthe ergeben. Diefs ist nun in der That der Fall.

Berechnet man die mittlere Aenderung der Capacität in jeder der beiden Gruppen, so ist sie

in der 1. Gruppe	0,00597	per Grad	
» » 2. »	— 0,00246	»	»

Wären diese Zahlen *ganz* verläfslich, so wäre also auch die Existenz eines Maximums in der Nähe von 7° nachgewiesen. Mit Rücksicht auf die obige Bemerkung, dafs die Versuche die Capacitäten der oberen Intervalle eher zu klein als zu grofs ergaben, wäre es immer noch denkbar, dafs die negativen Werthe der Zunahmen in Wahrheit

verschwinden, oder in sehr kleine positive zu verwandeln seyen: dann aber bleibt statt des Maximums immer noch eine Ecke stehen, wo die Curve von gröfserer Steilheit zu geringerer übergeht.

Da auch Hirn eine gröfsere Zunahme, als nach Regnault's Formel sich berechnet, gefunden, da endlich Regnault selbst eine derartige Abweichung in einigen Experimenten beobachtet hat, so sind wir geneigt, unsere Resultate für keinen Zufall zu halten, verzichten jedoch darauf aus den vorliegenden Werthen jetzt schon eine neue empirische Formel zu berechnen.

C. Schlufsbemerkungen.

Die Resultate unserer Untersuchung lassen sich also in folgende Punkte zusammenfassen.

I. Unsere früher veröffentlichten Messungen haben in Folge einer inzwischen entdeckten Fehlerquelle der angewendeten Methode viel zu grofse Abweichungen der Wärmecapacität des Wassers ergeben.

II. Unsere neueren Versuche ergaben noch immer Abweichungen in derselben Richtung, wie die früheren Messungen, sie sind aber zu klein, um mittelst der Quecksilberthermometer mit wünschenswerther Sicherheit nachgewiesen werden zu können.

III. Die neuen Messungen führten uns zu Resultaten, welche mit denen von Regnault, Hirn und Jamin in keinem Widerspruche stehen.

VI. *Ueber die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen der Luft; von Dr. W. C. Röntgen aus Holland.*

Die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen ist schon öfter der Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wenn die Resultate der Versuche auch nicht in solcher Uebereinstimmung mit einander sind, wie man es bei der großsen Bedeutung, die der gesuchte Werth für die Physik hat, wünschen möchte, so haben doch die zuverlässigeren Beobachtungen stets Zahlen geliefert, die nicht weit von $\frac{c_p}{c_v} = k = 1{,}41$ abweichen. In neuester Zeit ist indessen von Hrn. Kohlrausch, in diesen Annalen Bd. 136, S. 618, eine neue Bestimmung von k mitgetheilt, die einen wesentlich kleineren Werth, nämlich im Mittel 1,302 giebt. Obgleich Hr. Kohlrausch bei seinen Versuchen alle ihm nöthig scheinenden Vorsichtsmaßsregeln eingehalten und alle Umstände die anscheinend von Einfluſs seyn können, berücksichtigt hat, ist es ihm nicht gelungen, den Grund der Differenz zu ermitteln. In Folge dessen stellte ich mir, dazu angeregt von Hrn. Prof. Kundt, die Aufgabe, Aufschluſs über diesen Punkt zu erlangen, und dann womöglich, nach Beseitigung von nachgewiesenen störenden Einflüssen, Versuche zur Bestimmung von k anzustellen.

Die Arbeiten wurden, in so weit sie jetzt zum Abschluſs gekommen sind, im Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Zu meinem Bedauern wurden dieselben in Zürich nicht beendigt, und sehe ich mich genöthigt, die Fortsetzung für einige Monate auszusetzen, da der Bau von neuen benöthigten Apparaten diese Zeit beansprucht. Bei der mir anscheinenden Wichtigkeit der Sache wollte ich jedoch mit der Ver-

öffentlichung nicht länger warten, und zwar um so mehr nicht, weil das vorhandene Material ein abgeschlossenes Ganze bilden kann.

Hr. **Kohlrausch** wendet in der angeführten Arbeit folgende Methode an: Unter dem Recipienten einer Luftpumpe liegt ein Metallbarometer und giebt den herrschenden Druck p_1 an, die Temperatur ist die der Umgebung; durch einen raschen Pumpenschlag wird nun die Luft dilatirt und gleich nachher der Verbindungshahn abgesperrt. Der Druck p_1 geht dadurch zuerst schnell auf den Werth p_2 herunter, steigt dann, nachdem abgeschlossen worden ist, langsamer auf p_3. Denn während des Dilatirens hat das Gas unter dem Recipienten Arbeit verrichten müssen, es hat eine sich nachher im Pumpenstiefel vorfindende Luftmenge in eine gewisse Geschwindigkeit versetzt, hat sich also dafür entsprechend abkühlen müssen. Diese entstandene Temperaturdifferenz, welche sich am Barometer als Druckdifferenz kenntlich macht, wird durch die Umgebung allmählig ausgeglichen und nach Verlauf einiger Zeit stellt das Barometer sich stationär auf p_3 ein. Geht aber eine Quantität vollkommenes Gas, dessen Zustand durch die drei Gröfsen, Druck p_1, specifisches Volumen v_1, absolute Temperatur T_1 gegeben ist, auf umkehrbarem Wege und ohne Zu- oder Abführung von Wärme über in den Zustand p_2 v_2 T_2, wird alsdann durch Erwärmung oder Abkühlung die Anfangstemperatur T_1 wieder hergestellt, mit der Bedingung, dafs während defs das Volumen constant bleibe, die Zustandsgröfsen also nachher p_3 v_2, T_1 heifsen würden, so findet folgende Beziehung statt:

$$k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}$$

Hr. **Kohlrausch** hat mit seiner Methode diesen Procefs zu verwirklichen gesucht und berechnet k nach einer Näherungsformel aus Obigem abgeleitet, indem anstatt

$\log \frac{x}{y}$ zersetzt wird $\frac{x-y}{y}$. (Die Einführung dieser Näherung beeinflufst das Resultat im vorliegenden Falle wenig).

Ich hatte nun gegen die angewendete Methode folgendes Bedenken: erstens, ob wohl der wirkliche Vorgang des Versuches mit den Annahmen, die der Berechnung zu Grunde liegen, in Uebereinstimmung sey, namentlich ob die schliefslich im Recipienten befindliche Luftmenge sich auf einem umkehrbaren Wege ausgedehnt habe, und zweitens ob während der ersten Hälfte des Processes nicht Wärme ab- oder zugeführt worden sey. Den zweiten Einwand hatte Hr. Kohlrausch, wenn auch nicht vollständig, doch anscheinend erledigt, indem er durch eine Correction diese jedenfalls vorhandene Fehlerquelle zu beseitigen sucht; ich glaubte daher anfangs mein Augenmerk hauptsächlich auf den ersten Punkt richten zu müssen. Ich liefs also einen Apparat anfertigen der den folgenden hauptsächlichen Bedingungen genügen sollte: Erstens sollte die darin abgeschlossene Luft schnell comprimirt werden können, ohne dafs die durch Reibung irgendwelcher bewegter Theile entstandene Wärme ihren Einflufs auf die Luft ausüben könnte; zweitens sollte das Gas bei der Compression durch Querschnittsänderungen keine beträchtlichen Geschwindigkeiten annehmen, und drittens sollten die Wände schlechte Wärmeleiter seyn und die Ablesung eines im Inneren befindlichen Metallbarometers gestatten.

In wiefern ich diese Zwecke erreichte, mag aus der schematischen Zeichnung des Apparates ersehen werden Fig. 1, Taf. VII. Ein Cylinder *A* (Höhe $0^m,210$, Durchmesser $0^m,100$) von festem Glase ist auf geeignete Weise auf einem hohlen gufseisernen Sockel befestigt; unten ist er durch eine Spiegelglasplatte verschlossen, in deren Mitte ein Hahn eingekittet ist; um seinen oberen Rand ist in einer Höhe von $0^m,110$ ein Ring von Glockengufs gekittet, über den ein zweiter ähnlicher mit leichter Friction verschiebbar ist; der luftdichte Verschlufs wird durch eine, so viel wie möglich, am unteren Rand angebrachte Verpackung hergestellt.

Der letztere Ring umfafst eine Glaskapsel *B* (Höhe $0^m,085$) die, wenn sie ganz heruntergedrückt ist, genau auf *A* pafst. Dieses Herunterdrücken, wodurch eine Compression der Luftmasse in *A* und *B* erfolgt, geschieht durch einen eisernen Hebel *CD*, der in *C* seinen Fixpunkt hat und bei *D* in einem Schlitz geführt wird, wo er durch zwei Schrauben *ab* regulirt wird. Diese Schrauben sind durch einen Draht mit einem Hipp'schen Chronoskop [1]) verbunden, welches in den Stromkreis eines Bunsen'schen Elementes eingeschaltet ist; bei *C* tritt der Strom in den Hebel sobald dieser in Berührung mit *a* oder *b* ist, während des Ueberganges von *a* nach *b* ist jedoch der Strom unterbrochen, und die Zeiger des Chronoskopes geben die Dauer dieser Unterbrechung, also die zur Compression nöthige Zeit an.

Um einen Vergleich mit den Versuchen von Hrn. Kohlrausch zu erlangen, stellte ich ebenfalls mehrere Versuchsreihen, mit Aus- und Einströmen von atmosphärischer Luft an. Dazu war oben auf dem Apparat ein THahn angebracht, dessen Oeffnungsdauer durch einen einfachen Mechanismus am Chronoskop abgelesen werden konnte.

Das Metallbarometer lag umgekehrt auf der Spiegelglasplatte und die Stellung seines Zeigers wurde mittelst eines Spiegels *E* und eines Fernrohrs abgelesen. Es dienten bei den Versuchen einige der besten Metallbarometer, welche mir Hr. Goldschmidt, Mechaniker in Zürich, verschaffen konnte; sie erforderten Alle eine vorherige Controlirung von 5 bis 5^{mm} mit dem Quecksilberbarometer, ja es stellte sich bald die Nothwendigkeit heraus, vor und nach jeder Versuchsreihe diese Controlirung vorzunehmen. Um dieses zu ermöglichen ohne dadurch eine Verunreinigung der sich einmal im Apparat befindenden trocknen Luft zu riskiren, wendete ich folgende Einrichtung an, Fig. 2, Taf. VII. Mit dem einen Canal des THahns ist durch eine Röhre ein gläsernes Manometer *A* verbunden, das vor dem Füllen mit der trocknen Luft leer ist; das Quecksilber befindet sich

1) Die Beschreibung dieses Instrumentes findet sich Mousson Leitfaden der Physik Bd. III, S. 464.

in einer Glaskugel *B* die einerseits mit dem Manometer, anderseits mit dem Apparat, durch welchen die Luft getrocknet wurde, verbunden ist; und zwar so, dafs, wie in der Zeichnung angegeben ist, ein Gasstrom ungehindert durchgehen kann. Hat dieses Durchströmen, wozu der untere Hahn des Apparates mit einem Aspirator verbunden wurde, lange genug gedauert, so wird die Kugel umgedreht und das Quecksilber füllt das Manometer, die Controlirung kann also einen Anfang nehmen; während der Versuche ist das Manometer durch den Hahn abgesperrt. Die Versuche gingen nun so vor sich, dafs ein Beobachter den Hebel zu drücken und das Chronoskop zu registriren hatte. Ein zweiter machte am Fernrohr die Ablesungen der drei Drucke p_1, p_2, p_3. Während des Ueberganges von p_2 auf p_3 sollte nun nach dem Vorgehen von Hrn. Kohlrausch die Abkühlung oder Erwärmung der Luft durch ihre Umgebung als Function der Zeit dargestellt werden, damit auf diese Weise eine Correction für die Wärmeabgabe oder Aufnahme während des Ueberganges von p_1 auf p_2 angebracht werden könne; der zweite Beobachter gab zu diesem Zweck mit dem Taster eines Morse'schen Telegraphenapparates jedesmal ein Zeichen, wenn der Zeiger des Metallbarometers einen Theilstrich passirte; nachher wurde dann der abgewickelte Papierstreifen mit einem verglichen, der in Secunden entsprechende Abschnitte getheilt war.

Ungefähr 60 Versuche wurden angestellt, die folgende Resultate lieferten:

I. Eine Versuchsreihe von 17 Versuchen mit trockener atmosphärischer Luft, wobei die Compression $p_2 - p_1$ fast durchgängig 56^{mm} war, ergab ohne Wärmeabgabecorrection als Gränzen $k = 1{,}300$ bis $k = 1{,}326$, die Compressionsdauer schwankte zwischen $t = 0{,}32$ bis $t = 0{,}17^{sec.}$.

II. 10 Versuche wie oben, $p_2 - p_1$ durchgängig 39^{mm} lieferten $k = 1{,}354$ bis $1{,}370$.

III. 8 Versuche wie oben $p_2 - p_1 = 34^{mm}$, $k = 1{,}290$ bis $1{,}363$, die Zeit bei allen diesen durchschnittlich $0{,}3^{sec.}$ Die

anderen Versuche ergaben ebenfalls sehr abweichende Resultate, so dafs ich zu folgender Ueberzeugung gerieth: Mit dem Metallbarometer von der vorliegenden Construction (und bessere fand ich trotz aller Bemühungen keine) liefsen sich keine vertrauenswerthe Versuche anstellen. Die Berechnung fordert mindestens eine Genauigkeit von $\frac{1}{10}^{mm}$ Quecksilber und diese läfst sich nicht erreichen; überdiefs ändern die Barometer, wie oben erwähnt, bei vielem Gebrauch und etwa starker Inanspruchnahme ihren Nullpunkt fortwährend. Schliefslich üben sie einen sehr nachtheiligen Einflufs durch ihre relativ grofse metallische Oberfläche auf die soviel wie möglich erwünschte Absperrung der Wärme während der Compression aus: sie sind, wie überhaupt jeder im Innern des Gefäfses sich befindende fremde Körper, d. h. ein solcher, der nicht mit seiner Oberfläche einen Theil der Wandungen ausmacht, sehr zu vermeiden, weil ihr Einflufs durch eine Correction, wie sie bei obigen Berechnungen angebracht worden ist, nicht wohl eliminirt werden kann: denn ich setze dabei, mit Zugrundelegung des Newton'schen Abkühlungsgesetzes (um bei der Compression zu bleiben), Folgendes voraus. Während der Compression geht in jedem Moment eine der Temperaturdifferenz proportionale Wärmemenge *verloren*, welche mit grofser Annäherung berechnet werden kann, wenn für dieses specielle Gefäfs durch Beobachtung das Abkühlungsgesetz bestimmt ist: dieses ist bei den Versuchen geschehen, indem während der Temperaturausgleichung die Druckabnahme als Function der Zeit dargestellt wurde. Befindet sich nun aufser dem Glase noch ein leitender Körper im Gefäfs, so geht während der Compression nicht alle Wärme verloren, sondern ein Theil wird diesem Körper abgegeben, der nun während der Temperaturausgleichung diese Wärme jedenfalls theilweise wieder dem Gase abgiebt. Das Gesetz, welches ich also beobachtete, hat keine Gültigkeit auf die Compressionsperiode. Diese Bedenken gegen die Anwendung eines Metallbarometers überzeugten mich von der Nothwendigkeit eine andere Vorrichtung zu treffen und

ich verfiel nach langem Versuchen endlich auf folgende Construction Fig. 3, Taf. VII.

Anstatt der Spiegelglasplatte brachte ich eine auf einen Ring gelöthete kreisförmig gewellte Platte von Metallblech an, zuerst eine von Messingblech, später wegen mehr constanter Elasticität, von Neusilberblech, wie sie in kleinen Dimensionen für die Aneroïdbarometer benutzt werden. Diese Platten nun, welche mir Hr. Mechaniker Goldschmidt herstellte, liefsen nichts zu wünschen übrig und machten den Apparat zu einem der empfindlichsten und zugleich regelmäfsigsten Druckdifferenzmesser. Die Bewegung der Platte wurde durch ein Stückchen Schilf auf einen kleinen Silberspiegel *ab* übertragen, der um eine Axe bei *a* drehbar ist; parallel dieser Axe ist ein zweiter länglicher Spiegel *cd*, welcher so gestellt wurde, dafs eine vertikale Scale *BC* bei der Drehung des kleinen Spiegels immer im Gesichtsfeld des Ablesungsfernrohrs *A* blieb; die Entfernung der Scale vom Apparat betrug ungefähr 2 Meter. Allerdings wäre es nun sehr erwünscht gewesen, dafs die Bewegung der Platte unabhängig sey vom äufseren Atmosphärendruck; wie wohl diefs nun auch nicht sehr complicirte Mittel erforderte, so unterliefs ich die Vorrichtung vorläufig, da bei der kurzen Dauer eines Versuches dieser Einflufs nicht merklich in Betracht kam.

Der Apparat wurde nun auf eine feste Mauer aufgestellt und eine Reduction der Scalentheile auf Millim. Quecksilber vorgenommen, indem von je 5 bis 5 Theilstrichen der zugehörige Manometer-, Barometer und Thermometerstand abgelesen wurde. Die Resultate wurden graphisch aufgetragen und konnten, ohne vollständig wiederholt werden zu müssen, zu vielen Versuchsreihen gebraucht werden. Ein Scalentheil entsprach ungefähr $\frac{1}{8}^{mm}$ Quecksilber.

Ich gehe nun über zu den Resultaten der Versuche und gebe zuerst einige Reihen mit der Messingplatte angestellt. Die einzelnen Versuche sind unter einander nicht sehr übereinstimmend, wie aus den Werthen von *k* ersichtlich ist, die Mittelwerthe jedoch stimmen leidlich.

I. 18 Versuche mit Ausströmen von gewöhnlicher atmosphärischer Luft ins Freie, ohne Wärmeaufnahmecorrection. Es war $p_1 - p_2$ im Maximum 22,40^{mm}, im Minimum 2,59^{mm} Quecksilber. Der Werth von k lag zwischen 1,316 und 1,231. Die Ausströmungszeit schwankte zwischen $t = 0{,}28$ in $t = 0{,}56^{sec}$, Mittelwerthe der 18 Versuche, $k = 1{,}293$.

II. 11 Versuche wie oben.
$p_1 - p_2$ im Maximum 9,50^{mm}, im Minimum 0,96^{mm} Quecksilber $k = 1{,}297$ bis $k = 1{,}275$; $t = 0{,}35$ bis $t = 0{,}59^{sec}$. Mittelwerth aus 11 Versuchen $k = 1{,}284$.

III. 15 Versuche wie oben, theilweise mit Wärmeaufnahmecorrection; $p_1 - p_2$ im Maximum 8,70^{mm}, im Minimum 5,26^{mm} Quecksilber ohne Wärmeaufnahmecorrection $k = 1{,}300$ bis $k = 1{,}272$; $t = 0{,}33$ bis $t = 0{,}53^{sec}$.
Mittelwerth aus 15 Versuchen $k = 1{,}289$.

Die Wärmeaufnahmecorrection erhöht den Werth auf $k = 1{,}297$.

Nun folgen die Versuche mit der Neusilberplatte:

I. 15 Versuche mit Ausströmen von gewöhnlicher atmosphärischer Luft ins Freie, $p_1 - p_2$ im Maximum 12,60^{mm}, im Minimum 7,11^{mm} Quecksilber. Um den Gang der Versuche und der Rechnung zu zeigen, führe ich bei dieser Reihe sämmtliche Tabellen bei, wie sie sich in meinem Notizbuch befinden:

Mittlerer Barometerstand während der Versuche [1]) 719,00^{mm}.
Mittlere Temperatur 18°,2 C.
Nullpunkt der Scale 404,5.

1) Es genügt, wie die Rechnung zeigt, bei kleinen Schwankungen überall einen mittleren Barometerstand auszuführen.

Nummer der Versuche	Auf der Scale beobachtete Werthe von p_1	p_2	p_3	Stellung des Chronoskopen in Secunden 1,029
1	331,0	381,2	370,0	1,658
2	242,5	327,2	308,5	2,336
3	308,5	369,2	356,5	3,029
4	252,0	327,3	310,8	3,676
5	310,8	359,2	348,8	4,264
6	258,0	337,2	319,8	4,939
7	238,9	322,3	303,9	5,640
8	303,9	366,3	352,9	6,330
9	299,7	360,0	347,2	7,004
10	243,2	326,5	308,0	7,671
11	308,0	367,2	354,9	8,355
12	254,0	335,8	318,0	9,118
13	318,0	373,0	361,5	9,818
14	249,0	330,0	312,0	0,589
15	312,0	370,0	358,0	1,335

Nummer der Versuche	Ueberdrucke in Scalentheile			Auf d. Curve abgestochene entsprechende Mllm. Quecksilber			Nach der Formel $k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}$ berechnete Werthe	Dauer d. Ausströmens t in Secunden	Werthe von k mit Berücksichtigung d. Wärmeaufnahme
1	73,5	23,3	34,5	11,06	3,60	5,27	1,278	0,629	—
2	162,0	77,3	96,0	24,20	11,60	14,29	1,274	0,678	—
3	96,0	35,3	48,0	14,29	5,35	7,27	1,275	0,693	—
4	152,5	77,2	93,7	22,70	11,59	13,97	1,275	0,647	1,293
5	93,7	45,3	55,7	13,97	6,87	8,38	1,271	0,590	1,288
6	146,5	67,3	84,7	21,85	10,13	12,62	1,272	0,675	1,287
7	165,6	82,2	100,6	24,72	12,30	15,00	1,280	0,701	1,297
8	100,6	38,2	51,6	15,00	5,78	7,78	1,278	0,690	1,297
9	104,8	44,5	57,3	15,61	6,76	8,64	1,271	0,674	1,290
10	161,3	78,0	96,5	24,10	11,69	14,37	1,278	0,667	1,293
11	96,5	37,3	49,6	14,37	5,65	7,50	1,271	0,684	1,290
12	150,5	68,7	86,5	22,48	10,36	12,93	1,271	0,763	1,289
13	86,5	31,5	43,0	12,93	4,75	6,51	1,276	0,700	1,296
14	155,5	74,5	92,5	23,23	11,20	13,80	1,276	0,771	1,294
15	92,5	34,5	46,5	13,80	5,22	7,07	1,276	0,746	1,294

Aus diesen Zahlen ergiebt sich im Mittel

k ohne Wärmeaufnahmecorrection = 1,275

k mit » » = 1,295.

II. Es ist nun wahrscheinlich, daſs der durch Wärmeaufnahme hineinkommende Fehler um so kleiner ist, je mehr Luft in der gleichen Zeit ausströmt, vermehre ich also die Ausströmungsgeschwindigkeit, so müssen richtigere Werthe erhalten werden. Ich versuchte dieſs, indem ich anstatt die Luft ins Freie ausströmen zu lassen, ihr Gelegenheit gab, sich in einem stark luftverdünnten Raum auszubreiten. Ich erhielt aus 15 Versuchen, bei denen $p_1 - p_2$ im Maximum $19{,}55^{mm}$ und die Zeit jedesmal wenig von $0{,}20^{sec.}$ verschieden war, als Mittelwerth, ohne daſs dabei eine Wärmeaufnahmecorrection möglich war:

$$k = 1{,}296.$$

III. Der Vollständigkeit wegen führte ich auch einige Versuche mit Einströmen von atmosphärischer Luft aus und rechnete dabei nach der Formel [1])

$$k = \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_2}$$

Aus 10 Versuchen $p_2 - p_1$ im Maximum $18{,}66^{mm}$, im Minimum $10{,}06^{mm}$ Quecksilber, die Zeit im Mittel $0{,}25^{sec.}$. Mittelwerth ohne Wärmeaufnahmecorrection $k = 1{,}285$.

IV. Es folgen nun 2 Versuchsreihen, wobei gewöhnliche atmosphärische Luft durch ein rasches Herunterdrücken des Hebels comprimirt wurde; diese 42 Versuche zeigen unter sich eine sehr gute Uebereinstimmung; $p_2 - p_1$ im Maximum $21{,}70^{mm}$, im Minimum $16{,}02^{mm}$ Quecksilber, die Zeit war durchschnittlich $0{,}20^{sec.}$, Wärmeabgabecorrection konnte nicht vorgenommen werden. Mittelwerth $k = 1{,}271$. Dieser Werth ist nun auffallend klein, besonders weil eine etwas langsamere Compression ebenfalls ohne Wärmeabgabecorrection einen gröſseren Werth gab; (so gaben 7 Versuche den Mittelwerth $k = 1{,}282$, wenn $t = 0{,}40^{sec.}$) Die Ursache ist zu suchen in einem Constructionsfehler des Apparates: durch den sehr raschen, heftigen Druck wurde der Apparat etwas zusammengedrückt und diese bei langsamer Bewegung nicht auftretende Fehlerquelle wirkt im

1) Bauschinger, Ueberströmen von Gasen. Schlömilch Zeitschrift für Math. und Physik VIII, S. 81.

Sinne einer Verkleinerung von k. Einige Versuche zeigten wirklich, daſs eine Verstellung der Scala von 2,4 Theilstrichen stattfand; führe ich dieſs in Rechnung, so steigt das Mittel auf

$$k = 1,292.$$

V. 28 Versuche mit Compression von gewöhnlicher atmosphärischer Luft und zwar die meisten mit Wärmeabgabecorrection. Die Zeit war bei allen fast immer gröſser als $1^{sec.}$, $p_2 - p_1$ im Maximum $24,70^{mm}$, im Minimum $20,50^{mm}$ Quecksilber.

Mittelwerth von 28 Versuchen ohne Wärmeabgabecorrection . . . . $k = 1,264$

Mittelwerth von 21 Versuchen mit Wärmeabgabecorrection . . . . $k = 1,290$.

Aus den Resultaten dieser Versuche geht nun unzweifelhaft hervor, daſs die gefundenen Werthe von k, wenn sie auch bei verschiedenen Methoden keine erhebliche Differenz darbieten, kleiner sind als der von Hrn. Kohlrausch, wiewohl ich doch durch Anwendung von Compression geglaubt hatte, denselben bedeutend zu erhöhen. Der erste Einwand den ich gegen die Methode von Hrn. K. machte, fällt dadurch weg, und es blieb also noch der zweite zu erledigen; es fragt sich also: ob der Einfluſs der während des Ausströmens von dem Gase aufgenommenen Wärme durch die angebrachte Correction genügend eliminirt worden sey.

Von vornherein kann man sagen, daſs, wenn dieſs der Fall wäre, und man verkleinerte die Wandoberfläche im Verhältniſs zum Volumen, indem alle anderen Verhältnisse die nämlichen blieben, dadurch der Einfluſs dieser ungenügenden Correction verringert werden müſste; und umgekehrt vergröſserte man die Wandoberfläche, so müſste dieser Einfluſs merkbarer werden. Ein ähnlicher Fall findet in der Abhandlung von Prof. Kundt, über Schallgeschwindigkeit in Röhren statt [1]), es wird da durch Versuche nachgewiesen,

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXV, S. 337.

was auch Hr. **Kirchhoff** theoretisch bewiesen hat[1]), dafs während der kurzen Dichtigkeitsänderungen beim Schalle Wärme von den Röhrenwandungen aufgenommen, respective ihnen abgegeben, und in **Folge** dessen die Schallgeschwindigkeit verringert wird.

Ich stellte zu dem Zwecke einige Versuche an, indem eine Papierrolle in den Apparat gesteckt wurde, und bekam dabei so kleine Werthe von k ($k = 1{,}161$ bis $k = 1{,}225$), dafs es mir jetzt unbedingt nothwendig schien, den Apparat gegen einen gröfseren zu vertauschen. Ich nahm einen 70 Litres haltenden Glasballon, worin seitwärts eine $0^m{,}115$ weite Oeffnung ausgebohrt wurde; vor dieser Oeffnung wurde eine Neusilberplatte von der angegebenen Construction befestigt, deren Bewegung auf einen kleinen Spiegel übertragen wurde. Fig. 4, Taf. IV verdeutlicht die Einrichtung. Das Spiegelchen a ist um eine in Glaskörnern (bb) ruhende Axe drehbar. Zwei Federn (be) tragen die Glasstückchen und sind an einem Holzstück ($cdcd$) befestigt. Die Ablesung geschieht auf die nämliche Weise wie oben angegeben. Am Halse des Ballons ist ein Hahn mit weiter Oeffnung gekittet, der ebenfalls so eingerichtet ist, dafs eine Bestimmung der Oeffnungsdauer möglich ist.

Ich war nun freilich durch diese Einrichtung darauf hingewiesen, nur Versuche mit Ein- und Ausströmen anstellen zu können, allein ich glaube auf Grund der gemachten Versuche, die wie gesagt auf keinen erheblichen Unterschied in den Resultaten der Compressions-, Ein- oder Ausströmungsmethode hinweisen, ohne Bedenken diese letztere Methode zu einer Bestimmung von k anwenden zu können. Es sey mir dazu noch folgende Erläuterung erlaubt: denke man sich den Inhalt des Gefäfses ACD, Fig. 5, wo bei A Luft ausströmt im Moment der Abschliefsung durch eine Fläche DB, so in zwei Theile getrennt, dafs sämmtliche Gastheilchen, welche sich im Raum $DEBCD$ befinden, in Verhältnifs zu denen in der Mündung eine verschwindend

1) **Pogg.** Ann. Bd. CXXXIV, S. 177.

kleine Ausströmungsgeschwindigkeit haben [1]), der Druck in dem Raum also überall mit gestatteter Annäherung gleich zu setzen ist; dafs weiter die Gastheilchen, welche diese Geschwindigkeit überschreiten im Raum *ADEBA* und aufserhalb der Mündung liegen, so hat die Gasmenge *DEBCD* sich von *FCG* auf *DEBCD* auf umkehrbarem Wege ausgedehnt; auf diesem Theil wäre also die angeführte Formel anwendbar; von der Gasmenge *ABEDA* ist diefs nicht der Fall, wäre diese nun aber gegen die erste sehr klein, wobei als günstiger Umstand die immer allmählich stattfindende Verengerung der Mündung beim Abschliefsen mittelst eines Hahns zu erwähnen ist, so kann der Fall eintreten, dafs kein merklicher Fehler begangen wird, wenn die Berechnung auf die ganze Gasmenge *ABCDA* angewendet wird; ich glaube dieses nun bei dem vorliegenden Apparat, wo die Mündung kurz ist, thun zu können, behalte mir aber doch vor, später Versuche über die Richtigkeit dieser Meinung anzustellen [2]). Endlich will ich noch bemerken, dafs vielleicht eine allerdings kleine Fehlerquelle bei den angegebenen Versuchen mit dem Compressionsapparat darin zu suchen ist, dafs die zweite Periode, welche eine Temperaturausgleichung bei constantem Volumen darstellen sollte, nicht genau erfüllt worden ist; die Platte ändert nämlich bei Druck-Erhöhung oder Erniedrigung das Volumen naturgemäfs immer; bei einem grofsen Gefäfs ist dieser Einflufs gewifs verschwindend.

Mit diesem Apparat nun führte ich einige Reihen von Versuchen aus, die ich aber unterbrach, sobald ich mich überzeugt hatte, dafs sich der Werth von k merklich gröfser und nahezu gleich 1,41 ergab; und zog es vor, zunächst

1) Die Gränze des Verschwindens würde für unseren Fall da liegen, wo diese Geschwindigkeit nur noch einen solchen Einflufs auf die Berechnung von k hat, dafs der dadurch hineingebrachte Fehler innerhalb der gestellten Fehlergränzen fällt. Auf die Ausführung eines theoretisch genauen umkehrbaren Processes mufs man überhaupt verzichten.

2) Siehe über Ausströmen von Gasen aus Gefäfsmündungen, Bauschinger Abhandlung in Schlömilch Zeitschrift für Phy. und Math. B. VIII und a. a. O. die Bemerkungen von Clausius.

noch Versuche nach derselben Methode anzustellen mit einem ungefähr 800 Litres haltenden Windkessel des eidg. Polytechnicums, welchen mir die Güte des Hrn. Zeuner zur Benutzung überliefs. In der oben citirten Abhandlung von Prof. Kundt wird gezeigt, dafs es für die Schallgeschwindigkeit in Röhren einen gewissen Röhrendurchmesser giebt, bei dem der Einflufs der Wandungen aufhört merklich zu seyn. Ich konnte daraus schliefsen, dafs es auch in meinem Falle eine Gränze des Verhältnisses zwischen Wandoberfläche und Volumen gäbe, wo ich eine Fehlerquelle in der Wärmeabgabe oder Aufnahme nicht mehr zu befürchten hätte. Ob ich diese Gränze erreicht habe mit dem 70 Litres grofsen Ballon, liefs sich entscheiden durch einen Vergleich der Werthe von k, die mit dem Ballon und mit dem 800 Litres grofsen Windkessel erhalten wurden.

Wenn ich auch nun diese Frage nicht definitiv lösen kann, weil wie gesagt nicht hinreichende Versuche mit dem Glasballon vorliegen, so genügten die Resultate doch vollständig, um mir zu zeigen, dafs der mit beiden Apparaten erhaltene Werth von k in der Nähe von 1,41 liegt, und führt mithin diese Voruntersuchung zu dem folgenden wichtigen Resultat:

Die Versuche mit dem kleinen Compressionsapparat, auf welche Weise auch und mit Rücksicht auf alle bekannten Einflüsse angestellt, liefern stets Werthe von k, die nicht über den von Kohlrausch gefundenen hinauskommen; es steigt aber sofort dieser Werth, wenn der Apparat gegen einen von gröfserem Volumen vertauscht wird, bleiben auch alle anderen Umstände dabei die nämlichen; *die ersten Werthe und der von Hrn.* Kohlrausch *gefundene sind somit zu klein und zwar weil bei den Versuchen das Verhältnifs der Wandoberfläche zu dem Volumen des benutzten Gefäfses ein so ungünstiges ist, dafs trotz einer angebrachten Correction der Einflufs der Wände nicht eliminirt werden kann.*

Ist nun diese Fehlerquelle beseitigt, so sehe ich keine

Schwierigkeiten mehr zu einer genauen Bestimmung von k zu gelangen, weil die oben beschriebene Methode mit noch einigen nicht principiellen Veränderungen, die ich noch vornehmen will, eine zuverlässige ist. Diese Bestimmung hoffe ich sobald wie möglich vorzunehmen.

VII. *Ueber eine Intensitätsmessung des Schalles; von August Heller,*

Prof. d. Physik an d. K. Ober-Realschule zu Ofen.

Im 134. Bande dieser Annalen befindet sich eine Abhandlung von Hrn. Prof. Kirchhoff, welche von dem Einfluſs der Reibung und Wärmeleitung der Luft auf die Schallgeschwindigkeit in einer Luftmasse, die durch eine Röhre von kreisförmigem Querschnitt begränzt wird, handelt. Hr. Kirchhoff erhält dort für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen in einer Röhre eine Formel, welche hinsichtlich ihrer Form mit der — bloſs unter Berücksichtigung der Reibung — von Helmholtz [Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg, Bd. III, S. 16] abgeleiteten vollkommen übereinstimmt, in welcher aber jene Reibungsconstante der Luft eine andere Bedeutung hat. Kirchhoff's Formel ist nämlich die folgende:

$$v = v_0 \left(\frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}\right)$$

wo v_0 die Geschwindigkeit des Schalles in freier Luft, v dieselbe in der Röhre, r den Radius der letztern, n die Schwingungszahl des als einfach vorausgesetzten Tones und γ eben jene Constante bedeutet, welche sowohl die Reibung als Wärmeleitung der Luft in sich enthält.

Ueber den Werth dieser Gröſse γ wurde bisher nichts veröffentlicht, so daſs wir denselben auch nicht einmal annäherungsweise kennen.

Hr. Kirchhoff hat mir die Ausführung einer Versuchsmethode vorgeschlagen, mittelst deren sich die Intensität von Schallschwingungen direkt messen läfst, woraus sich dann der Werth jener Gröfse berechnet, überdiefs hatte er die Güte für diese Versuche die nöthigen Formeln selbst abzuleiten, mittelst welcher man aus den Versuchsresultaten die gesuchte Constante für die atmosphärische Luft bestimmen kann.

Der Grundgedanke dieser Versuche ist im Folgenden angegeben. (Siehe Fig. 6, Taf. VII.)

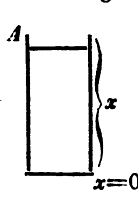
Vor einer dickwandigen Metallröhre, deren Länge mittelst eines verschiebbaren Stempels beliebig geändert werden konnte, war eine Stimmgabel aufgestellt, welche durch den Violinbogen gestrichen, die Luftsäule in der Röhre in stärkeres oder geringeres Mittönen brachte, je nachdem der Stempel eingestellt war. Entsprach die Länge der also begränzten Luftsäule einer ungeraden Anzahl von Viertelwellenlängen des Stimmgabeltones, so erreichte die Resonanz ihr Maximum.

In unmittelbarer Nähe dieser Schallröhre befand sich ein Resonator, bestehend aus einem cylindrischen Glasgefäfse, das seitlich mit einer Oeffnung versehen und dessen oberes offenes Ende mit einer Membran verschlossen war. Die an der Seite des Gefäfses angebrachte Oeffnung setzte die Luft des Resonators in Communication mit jener des freien Luftraums. Die Dimensionen des Resonatorgefäfses und dessen Oeffnung waren so gewählt, dafs der Eigenton desselben nahe dem der Stimmgabel unison war. Sowohl die Schallröhre als der Resonator waren so dickwandig, dafs man ein Mitschwingen der Wände nicht zu besorgen hatte. Auf der Membran safs auf einem Holzstäbchen ein Glasfaden, welcher auf den Ton der Stimmgabel abgestimmt war.

Wurde nun der Stempel so eingestellt, dafs die Länge der Luftsäule in der Schallröhre *ein* oder *drei* Viertel der Wellenlänge des angewendeten Tones betrug, so gerieth diese, wenn die Stimmgabel vor der Röhre zum Tönen gebracht wurde in ausgiebige stehende Schwingungen, welche

sich dem in der Nähe befindlichen Resonator mittheilten, dergestalt, dafs durch dessen Membran der abgestimmte Glasfaden ebenfalls in starke Schwingungen gerieth. Die Elongation des Endes desselben gab dann in einer bestimmten Einheit die Intensität der Resonanz der Luftsäule in der Schallröhre bei einer bestimmten Intensität der Tonquelle.

Es folgt nun die von Hrn. Prof. Kirchhoff ausgeführte Ableitung der nöthigen Formeln.



Eine cylindrische Röhre communicirt durch ihr eines Ende mit einem gröfsern Luftraum; in der Röhre in genügender Entfernung von diesem Ende bestehen ebene Tonwellen; der Querschnitt A ist in der Region der ebenen Wellen.

Für einen Punkt des Luftraumes sey Q die Geschwindigkeit nach irgend einer Richtung oder der nach einer Ordinate genommene Differentialquotient dieser (oder Druck oder Verrückung).

Für den Fall, dafs die Bewegung allein durch den Querschnitt A hervorgebracht wird, und dafs die Geschwindigkeit dieses Querschnittes (u)

$$= \sin 2\pi n t$$

ist, sey

$$Q = Q' \cos 2\pi n t + Q'' \sin 2\pi n t.$$

Für den Fall, dafs die Bewegung allein durch den Querschnitt A hervorgebracht wird und für ihn

$$u = G \sin(2\pi n t + \delta)$$

ist, ist dann

$$Q = G\,Q'(\cos 2\pi n t + \delta) + G\,Q'' \sin(2\pi n t + \delta)$$
$$= G(Q' \cos\delta + Q'' \sin\delta) \cos 2\pi n t$$
$$+ G(Q'' \cos\delta - Q' \sin\delta) \sin 2\pi n t.$$

Ist sonst noch eine Tonquelle vorhanden, welche, wenn der Querschnitt A ruhte

$$Q = q' \cos 2\pi n t + q'' \sin 2\pi n t$$

machen würde, so ist, wenn der Querschnitt die angegebene Bewegung hat:

$$\text{(I)} \quad Q = (q' + G(Q'\cos\delta + Q''\sin\delta))\cos 2\pi n t \\ + (q'' + G(Q''\cos\delta - Q'\sin\delta))\sin 2\pi n t.$$

Nun setze man zunächst $Q =$ dem Werthe von $\frac{\partial u}{\partial x}$ für den Querschnitt A, welchen Werth man durch P bezeichne, während P', P'', p', p'' die Werthe seyn sollen, die dann Q', Q'', q', q'', annehmen. Zugleich setze man:

$$P = \alpha G \sin(2\pi u t + \tau)$$

dann hat man nach (I)

$$G\alpha\sin\tau = p' + G(P'\cos\delta + P''\sin\delta)$$
$$G\alpha\cos\tau = p'' + G(P''\cos\delta - P'\sin\delta)$$

woraus folgt:

$$p'\sin\delta + p''\cos\delta = G(\alpha\cos(\delta - \tau) - P'')$$
$$p'\cos\delta - p''\sin\delta = G(\alpha\sin(\delta - \tau) - P')$$

also:

$$\text{(II)} \qquad G^2 = \frac{p_{\prime}^2 + p_{\prime\prime}^2}{(\alpha\cos(\delta - \tau) - P'')^2 + (\alpha\sin(\delta - \tau) - P')^2}$$

Es soll nun α und $(\delta - \tau)$ unter der Voraussetzung berechnet werden, dafs der Querschnitt $x = 0$ fest ist; bei dieser Berechnung kann der Anfangspunkt der Zeit beliebig gelegt, also gesetzt werden:

$$u = C\{e^{m'x}\sin(2\pi n t + m''x) - e^{-m'x}\sin(2\pi n t - m''x)\}$$
$$= C\cos 2\pi n t \sin m''x(e^{m'x} + e^{-m'x})$$
$$+ C\sin 2\pi n t \cos m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})$$
$$= C\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m''x}\,\sin(2\pi n t + \delta)$$

wo:

$$\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m''x}\,\sin\delta = \sin m''x(e^{m'x} + e^{-m'x})$$
$$\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} - 2\cos 2m''x}\,\cos\delta = \cos m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})$$

Ferner ist:

$$P = C\cos 2\pi n t\{m'\sin m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})$$
$$+ m''\cos m''x(e^{m'x} + e^{-m'x})\}$$
$$+ C\sin 2\pi n t\{m'\cos m''x(e^{m'x} + e^{-m'x})$$
$$- m''\sin m''x(e^{m'x} - e^{-m'x})\}$$
$$= C\sqrt{m'^2 + m''^2}\sqrt{e^{2m'x} + e^{-2m'x} + 2\cos 2m''x}\,\sin(2\pi n t + \tau)$$

wo:

$$\sqrt{m'^2+m''^2}\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}\sin\tau$$
$$=m'\sin m''x(e^{m'x}-e^{-m'x})+m''\cos m''x(e^{m'x}+e^{-m'x})$$
$$\sqrt{m'^2+m''^2}\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}\cos\tau$$
$$=m'\cos m''x(e^{m'x}+e^{-m'x})-m''\sin m''x(e^{m'x}-e^{-m'x})$$

Daraus folgt:

$$\alpha=\sqrt{m'^2+m''^2}\frac{\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}}{\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}}$$

und:

$$\sqrt{m'^2+m''^2}\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}$$
$$\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}\cos(\delta-\tau)$$
$$=m'(e^{2m'x}-e^{-2m'x})+2m''\sin 2m''x$$
$$\sqrt{m'^2+m''^2}\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}+2\cos 2m''x}$$
$$\sqrt{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}\sin(\delta-\tau)$$
$$=2m'\sin 2m''x-m''(e^{2m'x}-e^{-2m'x})$$

also:

$$\alpha\cos(\delta-\tau)=\frac{m'(e^{2m'x}-e^{-2m'x})+2m''\sin 2m''x}{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}$$
$$\alpha\sin(\delta-\tau)=\frac{2m'\sin 2m''x-m''(e^{2m'x}-e^{-2m'x})}{e^{2m'x}+e^{-2m'x}-2\cos 2m''x}$$

oder, wenn man m'^2 vernachlässigt:

$$\alpha\cos(\delta-\tau)=m''\operatorname{cottg} m''x$$
$$\alpha\sin(\delta-\tau)=m'\left(\operatorname{cottg} m''x-\frac{m''x}{\sin^2 m''x}\right)$$

Diese Werthe denke man sich in die Gleichung (II) gesetzt, so hat man G als Function von x dargestellt.

Nun verstehe man in (I) unter Q die Verrückung des Endes des Glasfadens, was erlaubt ist.

Ist a die zu messende Amplitude, so ist also:

$$a^2=(q'+G(Q'\cos\delta+Q''\sin\delta))^2+(q''+G(Q''\cos\delta-Q'\sin\delta))^2$$

ist der Querschnitt A fest, so ist:

$$a^2=q'^2+q''^2.$$

Man nehme an, dafs im letzteren Falle a unmerklich, also q' und q'' verschwindend klein sind, dann ist im Allgemeinen

$$a^2=G^2(Q'^2+Q''^2)$$

Q' und Q'' sind von x unabhängig; bei variablem x ist bei einer gewissen Einheit also

$$G = a.$$

Die Maxima von G sind bestimmt durch:

$$\left\{P' - m'\left(\cot m''x - \frac{m''x}{\sin^2 m''x}\right\}^2 + \left\{P'' - m''\cot m''x\right\}^2 = 0 \text{ (Minimum)}.$$

Da m' sehr klein, so muſs für die Maxima

$$m''\cot m''x = P''.$$

Für das erste Maximum sey

$$x = l,$$

für das zweite ist dann

$$x = l + \frac{\pi}{m''}.$$

Sind G_1 und G_2 die beiden Maxima, so ist also:

$$\text{(III)} \quad \frac{G_1^2}{G_2^2} = \frac{\left(P' - m'\left(\cot(m''l + \pi) - \frac{(m''l + \pi)}{\sin^2(m''l + \pi)}\right)\right)^2}{\left(P' - m'\left(\cot m''l - \frac{m''l}{\sin^2 m''l}\right)\right)^2}$$

Es soll weiter G beobachtet seyn für einen Werth von x in der Nähe von l; man hat dann:

$$\text{(IV)} \quad \frac{G_1^2}{G^2} = \frac{m''^2(\cot m''l - \cot m''x)^2 + \left(P' - m'\left(\cot m''x - \frac{m''x}{\sin^2 m''x}\right)\right)^2}{\left(P' - m'\left(\cot m''l - \frac{m''l}{\sin^2 m''l}\right)\right)^2}$$

Aus (III) ist dann $\frac{m_{\prime}}{P'}$ und aus (IV) P' zu berechnen, wodurch auch m' bekannt wird.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, handelte es sich um die Messung der Intensität der Resonanz im Schallrohre bei drei verschiedenen Längen desselben und zwar bei *einem* und *drei* Viertel der Wellenlänge des Tones, sowie bei einer Einstellung, welche sich nur wenig von der für das erste Viertel der Wellenlänge unterschied. Letztere Röhrenlänge war so gewählt, daſs die entsprechende Schwingung des Glasfadens etwa die Hälfte von der der stärksten Resonanz ausmachte.

Der schwingende Glasfaden war beleuchtet, so dafs er während seiner Bewegung eine helle Dreiecksfläche beschrieb. Die Elongation seines Endes wurde mittelst eines Ophthalmometers gemessen. Es handelte sich nun darum, jene drei Intensitäten bei gleicher Intensität der erregenden Tonquelle. d. i. bei gleicher Elongation der Stimmgabelzinken zu erhalten. Diefs wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. Auf dem Ende der einen Zinke waren in geringer Entfernung parallel zu einander zwei kurze Glasfädchen mit Klebwachs befestigt. Wurde die Gabel gestrichen, so beschrieb jedes dieser Fädchen eine leuchtende Rechtecksfläche. Diese beiden Flächen deckten sich anfangs theilweise, berührten sich bei einer ganz bestimmten Schwingungsweite der Gabelzinken und rückten dann, indem ihre Breite abnahm, allmählich auseinander. — Es wurden nun die Messungen, um deren Ausführung es sich handelte, immer in dem Momente ausgeführt, wenn die ebenerwähnte Berührung jener beiden hellen Flächen stattfand.

Zu diesem Behufe war das Resonatorgefäfs in der Nähe der Stimmgabel der Art aufgestellt, dafs sowohl der schwingende Glasfaden, als die Fäden der Stimmgabelzinken gleichzeitig im Gesichtsfelde des Ophthalmometers erschienen. Da jedoch die Theorie unendlich kleine Elongationen des Glasfadens voraussetzt, diese aber in Wirklichkeit, bei einer Länge desselben von fast 20^{mm} bis auf 0,8^{mm} stiegen, so mufste vor allem geprüft werden, ob die Elongationen des Fadens jenen der Stimmgabelzinken proportional seyen. Es ergab sich, dafs diefs — wenigstens innerhalb der Gränzen der Beobachtung — in der That stattfinde.

Um die Membran der Art zu spannen, dafs sie im Stande sey die Luftschwingungen im Resonator kräftig auf den Glasfaden zu übertragen, wurde eine einfache Vorrichtung angewandt. Ein Metallring konnte nämlich durch drei Schrauben auf die Membran gprefst und diese hierdurch gespannt werden.

Da sich indefs die Spannung der Membran in Folge der elastischen Nachwirkung und der Hygroskopie derselben

gewöhnlich ziemlich rasch änderte, so war dafür gesorgt, dafs die Einstellung auf die verschiedenen Röhrenlängen schnell hintereinander bewerkstelligt werden konnte. Um sicher zu seyn, dafs trotzdem während der Umstellung keine Aenderung in der Spannung der Membran stattgefunden habe, wurde die erste Messung immer wiederholt und nur jene Resultate benutzt, bei welchen diese Controllmessung nahezu die vorher erhaltene Ablesung gab.

Aus einer Reihe von Beobachtungen ergab sich als mittlerer Werth des Verhältnisses der Elongationen des ersten und zweiten Maximums, d. i.

$$\frac{G_1}{G_2} = 2{,}00,$$

für das Verhältnifs der Elongationen hingegen, welche dem ersten Maximum und jener markirten Stelle entsprach, d. i.

$$\frac{G_1}{G} = 1{,}84.$$

Die angewandte Stimmgabel machte 330 Schwingungen in der Sekunde.

Die Dimensionen der Schallröhre waren die Folgenden:

Durchmesser im Lichten	$= 32{,}1^{mm}$
Röhrenlänge für das erste Maximum	$= 244{,}9^{mm}$
» » » zweite »	$= 765{,}8^{mm}$
» » die markirte Stelle	$= 241{,}6^{mm}$.

Hieraus berechnet sich nach den obigen Formeln, wenn wir die Schallgeschwindigkeit in freier Luft bei 20° C. [diefs war nämlich im Mittel die Temperatur, bei der die Beobachtungen ausgeführt wurden] zu 343,28 Meter annehmen, der Werth von

$$m' = 0{,}00002541$$

und hieraus jene Constante, welche von der Reibung und Wärmeleitung der Luft abhängt

$$\gamma = 4{,}35.$$

Leider hat der jeweilige Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre einen so grofsen Einflufs auf die Constanz der Spannung einer thierischen Membran, dafs einigermaafsen

verläſsliche Resultate nur bei ganz trockener Witterung erhalten werden konnten.

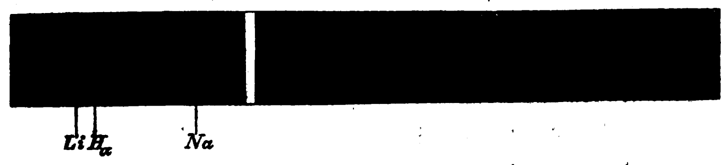
Zum Schlusse kann ich es mir nicht versagen, Hrn. Kirchhoff für die gütige Unterstützung, die er mir gelegentlich dieser Versuche, die ich in seinem Laboratorium ausführte, zu Theil werden lieſs, hiermit meinen Dank auszusprechen.

Heidelberg im Juli 1870.

VIII. *Ueber das Spectrum des Nordlichtes; von F. Zöllner.*

(Mitgetheilt vom Verf. aus den Berichten d. Königl. Sächs. Gesells. d. W.)
Sitzung vom 31. October 1870.

Am 25. October dieses Jahres beobachtete ich mittelst eines Browning'schen Miniaturspectroskopes das Spectrum des Nordlichtes, wie es durch die beifolgende Zeichnung veranschaulicht wird. Um hinreichende Helligkeit zu erhalten, wurde der Spalt ziemlich weit geöffnet.



Mit Hülfe einer Alkoholflamme, deren Docht mit Natrium- und Lithiumsalzen imprägnirt war, wurde gleichzeitig die Lithium- und Natriumlinie erzeugt und deren Lage zur angenäherten Bestimmung der Nordlichtlinien benutzt. Die Linie im grünen Theile des Spectrums ist aller Wahrscheinlichkeit nach die zuerst von Ångström beobachtete und näher bestimmte Linie [1]). Dagegen ist meines Wissens die oben verzeichnete rothe Linie bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

1) Vergl. Ångström, *Recherches sur le Spectre solaire p.* 41 *Berlin* 1869.

Diese Linie trat allerdings nur an denjenigen Stellen des Himmels hinreichend intensiv auf, die sich auch dem unbewaffneten Auge als *stark* geröthete darboten. Aber auch die grüne Linie war stets an diesen Stellen vorhanden und zwar so intensiv, dafs die rothe Linie nur sehr selten die gleiche Stärke des optischen Eindruckes erreichte. Im blauen Theile des Spectrums traten nur zuweilen schwache, bandartige Streifen auf, unter denen ein breites, dunkles Band auf hellerem Grunde am auffallendsten war.

Hr. Dr. Vogel hatte die Güte, mir die Zeichnung eines von ihm um dieselbe Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Lohse auf der Sternwarte des Kammerherrn von Bülow auf Bothkamp bei Kiel beobachteten Nordlichtspectrums zu übersenden. Dasselbe zeigte die helle Linie im grünen Theile mit zu beiden Seiten sehr schnell an Intensität abnehmenden Cannelirungen, ähnlich dem Lichtmaximum eines Beugungsspectrums. Indessen war die rothe Linie nicht vorhanden.

Erst nach dem Verschwinden des Nordlichtes war ich im Stande mit *demselben* Spectroskop die Spectra des Wasserstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs und der Kohlensäure in Geifsler'schen Röhren zu beobachten. Dennoch glaube ich durch gleichzeitige Beobachtung des Natrium- und Lithiumspectrums constatirt zu haben, dafs die rothe Nordlichtlinie mit keinem Helligkeitsmaximum in den Spectren der vier untersuchten Gase übereinstimmt. Sie ist stärker brechbar als die rothe Wasserstofflinie C und dürfte am nächsten an derjenigen Stelle liegen, wo im Sonnenspectrum zwischen C und D die dunkle atmosphärische Liniengruppe α vorhanden ist, welcher eine mittlere Wellenlänge von $0{,}0006279^{mm}$ entspricht. Man darf also behaupten, dafs das Nordlichtspectrum in seinen Hauptlinien mit keinem der bis jetzt beobachteten Spectra von bekannten irdischen Stoffen übereinstimmt. Dagegen machen es die Beobachtungen von Winlock und Young [1]) sehr wahrscheinlich, dafs drei grüne Linien des bei einer totalen Sonnenfinsternifs beob-

1) Silliman's Journal No. 142 und 143. 1869.

achteten Protuberanzspectrums mit drei Linien im Spectrum der Corona der Sonne des Nordlichtes coïncidiren, unter denen die brechbarste nach den bisherigen Messungen mit einer Linie zusammenfällt, die nach der Scala von Kirchhoff mit 1474 bezeichnet ist und nach Ångström eine Wellenlänge von 0,0005323^{mm} besitzt. Kirchhoff sowohl wie Ångström bezeichnen diese Linie übereinstimmend als eine dem Eisenspectrum angehörige.

Durch alle diese Umstände scheinen die Schwierigkeiten, welche bisher einer befriedigenden Erklärung des Nordlichtes entgegenstanden, nur noch vermehrt zu werden, so dafs Ångström am angegebenen Orte die bisherige Analogie zwischen den Lichtphänomenen eines Nordlichtes und denjenigen beim Uebergang der Elektricität in luftverdünnten Räumen durch diese Nichtcoïncidenz des Nordlichtspectrums mit einem bekannten Spectrum der atmosphärischen Gase für aufgehoben erklärt [1]).

Ich glaube jedoch durch die folgenden Betrachtungen die Annahme *sehr wahrscheinlich* machen zu können, dafs, wenn die Lichtentwickelungen beim Nordlicht, nach Analogie der in luftverdünnten Räumen zum Glühen gebrachten Gase, in der That *elektrischer* Natur sind, dieselben einer so niedrigen Temperatur angehören müssen, dafs es unmöglich ist, bei *gleicher* Temperatur die Spectra glühender Gase in Geifsler'schen Röhren zu beobachten. Hierdurch würde alsdann die Erklärung möglich, und als eine sehr einfache auch wahrscheinlich seyn, *dafs das Spectrum des Nordlichtes nur deshalb nicht mit einem uns bekannten Spectrum der atmosphärischen Gase übereinstimmt, weil es ein Spectrum anderer, aber künstlich bis jetzt noch nicht darstellbarer Ordnung unserer Atmosphäre ist.*

1) Ångström, *Recherches sur le Spectre solaire p.* 41.

»De plus, les deux phénomènes de l'aurore boréale et du magnétisme terrestre, étant si intimement liés l'un avec l'autre, que l'apparition de la première est toujours accompagnée de perturbations exercées sur l'aiguille aimantée, on a dont pu supposer que l'aurore boréale n'était qu'une lueur électrique, analogue à celle que produit l'air raréfié dans l'oeuf électrique, ce qui n'est pourtant pas le cas.«

Die fraglichen Betrachtungen ergeben sich aus dem in der folgenden Abhandlung [1]) entwickelten Satze von der Aequivalenz der Dicke und Dichte der strahlenden Schichten in Verbindung mit den in höheren Regionen unserer Atmosphäre herrschenden Dichtigkeitsverhältnissen. Bezeichnen nämlich bei einer bestimmten Temperatur A_λ und E_λ die auf die Einheit der Dicke und Dichte bezogenen Werthe des Absorptions- und Emissionsvermögens für die Wellenlänge λ, ferner m und σ die Dicke und Dichte der leuchtenden Gasschicht, so hat man für die Helligkeit E der λ zugehörigen Stelle des Spectrums nach dem erwähnten Satze den folgenden Ausdruck

$$E = [1 - (1 - A_\lambda)^{m\sigma}] \frac{E_\lambda}{A_\lambda}$$

Für ein gegebenes Gas und eine gegebene Temperatur hängt dieser Ausdruck, wie man sieht, nur von dem Werthe des Productes $m\sigma$ ab.

Denken wir uns also z. B. eine Geifsler'sche Röhre mit verdünnter, atmosphärischer Luft gefüllt, und nehmen den Durchmesser des mittleren, engen Canals zu 1^{mm} gleichzeitig als Einheit für die Dicke m an; ebenso als Einheit für σ diejenige Dichte der eingeschlossenen Luft, welche einer Temperatur von 0^0 C. und einem Drucke von 1^{mm} Quecksilber entspricht. Wird nun mit Hülfe eines Inductionsapparates die in der Röhre befindliche Luft zum Glühen gebracht, so würde *bei constanter Temperatur* das Spectrum der glühenden Gasschicht qualitativ und quantitativ ungeändert bleiben, wenn man die Dicke der leuchtenden Schicht, also im betrachteten Falle den Durchmesser des engen Canals von 1^{mm} bis zu 1000^{mm} vergröfserte, dafür aber den Druck des eingeschlossenen Gases von 1^{mm} bis auf $\frac{1}{1000}^{mm}$ verkleinerte.

Wüllner fand bei seinen Untersuchungen »*über die Spectra einiger Gase in* Geifsler'*schen Röhren*« dafs der Strom eines kleineren Rühmkorff'schen Apparates beim Stickstoff und Sauerstoff erst dann im Stande war den

1) Diese Abhandlung folgt im nächsten Hefte.

Widerstand zu überwinden, wenn der Druck in den betreffenden Röhren beziehungsweise auf 94 und 64^{mm} reducirt war. Aber obschon bei diesem Druck die Gase dauernd leuchtend wurden, so war doch die Lichtstärke zur spectroskopischen Untersuchung noch eine zu geringe. Es trat für Stickstoff erst bei 46^{mm}, für Sauerstoff sogar erst bei 28 bis 30^{mm} Druck die erforderliche Helligkeit ein [1]).

Ich will daher annehmen, daſs mit dem von Wüllner angewandten Apparate bei ungefähr 50^{mm} Druck der Inductionsstrom durch eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Geiſsler'sche Röhre hindurchgeht und bei einer Dicke der strahlenden Schicht von 1^{mm} eine hinreichende Lichtmenge entwickelt, um das atmosphärische Spectrum zu beobachten. Vergleicht man nun aber die hier benutzte Dicke der strahlenden Schicht mit den beim Nordlicht vorkommenden Dicken, so sind die letzteren offenbar unvergleichlich viel gröſser anzunehmen und man wird sie namentlich an weit vom Zenith entfernten Stellen nach Meilen schätzen dürfen [2]). Nimmt man aber auch die Dicke einer solchen Schicht nur zu 1 Kilometer an, so würde diese bei derselben Temperatur wie die im vorliegenden Beispiele in der Geiſsler'schen Röhre stattfindende, nur den millionsten Theil der Dichtigkeit der in dieser eingeschlossenen Luft, also nur 0,00005^{mm} Druck bei 0^0 besitzen dürfen, wenn das Spectrum des in der Röhre glühenden Gases *vollkommen* mit dem des Nordlichtes übereinstimmen sollte [3]). Es entsteht also hier die Frage, ob es zulässig ist, so niedrige Druckverhältnisse in denjenigen Regionen unserer Atmosphäre anzunehmen, in welchen sich das Nordlicht entwickelt.

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 516 und 524.

2) Es dürfte sich hierdurch die Thatsache sehr einfach erklären, daſs mit zunehmendem Abstande vom Zenith im Allgemeinen die Helligkeit des Nordlichtes bis an die Gränze des dunklen Segmentes wächst.

3) Bei allen diesen Betrachtungen wird selbstverständlich die scheinbare Gröſse der leuchtenden Schicht stets als hinreichend vorausgesetzt, um die Verschiedenheit der Entfernung der letzteren für die Helligkeit des Spectrums unwirksam zu machen. Ebenso wird vor dem Einfluſs der Absorption in den tiefer liegenden und nicht leuchtenden Schichten der Atmosphäre abgesehen.

Die Angaben über die Höhen verschiedener Nordlichter sind sehr von einander abweichende. So findet z. B. Hansteen [1]), früherer Angaben zu geschweigen, für das Nordlicht vom 7. Januar 1831 die Höhe von 26 geographischen Meilen, indem er die Messungen der scheinbaren Höhe des dunklen Segmentes von Berlin und Christiansand in Norwegen combinirt. Dagegen machen es die Beobachtungen von Farquharson [2]) wahrscheinlich, dafs die Nordlichter im Allgemeinen eine weit geringere Höhe besitzen und zuweilen sogar bis in die Region der Wolken hinabreichen.

Diese Ansicht wird auch durch vielfache in neuerer Zeit namentlich in Polargegenden angestellte Beobachtungen von Parry, Wrangel, Franklin, Hood, Richardson u. A. bestätigt, so dafs die Annahme einer Höhe des Nordlichtes von 10 bis 20 geographischen Meilen für die folgenden Berechnungen jedenfalls eher zu hoch als zu niedrig vorausgesetzt werden darf. Berechnet man nun unter Annahme einer überall gleichen Temperatur von 0° und des normalen Barometerstandes an der Oberfläche der Erde, den Druck der Atmosphäre in jenen Höhen, so findet man für denselben in der Höhe von 10 geographischen Meilen 0,078 Millimeter, in der Höhe von 20 Meilen 0,00001 Millim.

Einer Schicht von 1 Meter Dicke der beim Nordlicht glühenden Luftmasse würde demgemäfs in der Höhe von 10 Meilen ein Druck von 78 Mllm., und in der Höhe von 20 Meilen ein Druck von 0,01 Mllm. in der Geifsler'schen Röhre äquivalent seyn, um bei gleicher Temperatur ein ebenso helles Spektrum wie das des Nordlichts zu erzeugen.

Da nun aber, wie schon bemerkt, die Dicke der beim Nordlicht strahlenden Schichten mit gröfster Wahrscheinlich-

1) Pogg. Ann. Bd. XXII (1831).

2) *Farquharson, On a definite arrangement and order of the appearance and progress of the aurora borealis and its height above the surface of the earth. Philosophical Transactions for* 1829 *u.* 1839.
On a remarkable appearance of the aurora borealis below the clouds. Ibidem 1842.

keit nicht nach *Metern*, sondern nach *Kilometern* geschätzt werden muſs, so würde man selbst noch in einer Höhe von 10 Meilen einen so hohen Werth für den der Dicke äquivalenten Druck in der Geiſsler'schen Röhre erhalten, — nämlich schon 78 Meter Quecksilber für eine Schicht von 1 Kilometer Dicke — daſs die Elektricitätsmengen selbst der gröſsten Inductionsapparate nicht die genügende Spannung besäſsen, um den Widerstand der bis zu diesem Grade comprimirten Luft zu überwinden. Aber auch wenn dies der Fall wäre, würde die Temperatur der Entladung eine so hohe seyn, daſs das Spectrum nur ein glänzendes, continuirliches und daher mit dem Spectrum des Nordlichtes nicht weiter vergleichbar seyn könnte.

Man sieht hieraus, daſs die Menge der in einer Geiſsler'schen Röhre ins Glühen versetzten Gastheilchen im Vergleich zu der beim Nordlicht wirksamen Menge wahrscheinlich eine auſserordentlich geringe ist. Da nun aber dessen ungeachtet das Spectrum eines in einer solchen Röhre befindlichen und durch Elektricität ins Glühen versetzten Gases, *mindestens* die Helligkeit des Nordlichtspektrums besitzen muſs, um überhaupt selbst mit den lichtstärksten Apparaten eine spectroskopische Analyse zu gestatten, so folgt hieraus, daſs das Emissionsvermögen der in der Röhre glühenden Gastheilchen auſserordentlich viel gröſser seyn muſs als dasjenige der beim Nordlicht glühenden Gastheilchen. Ein solcher Unterschied des Emissionsvermögens bei ein und demselben Körper kann aber *nur* durch Temperaturunterschiede bewirkt werden.

Wenn daher die Lichtentwicklung des Nordlichtes von glühenden Gastheilchen unserer Atmosphäre herrührt, so muſs die Temperatur, bei welcher dieses Glühen stattfindet, eine sehr viel niedrigere als diejenige seyn, bei welcher dieselben Gase in Geiſsler'schen Röhren durch Elektricität ins Glühen versetzt werden können.

Jene Temperatur kann jedoch nach dem Kirchhoff'schen Satze nicht niedriger seyn, als diejenige eines vollkommen schwarzen, glühenden Körpers, dessen continuir-

liches Spectrum an den dem Nordlichtspectrum entsprechenden Stellen von gleicher Helligkeit wie dieses ist.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dafs alle diejenigen Gasspectra verschiedener Ordnung, welche wir künstlich zu erzeugen im Stande sind, im Allgemeinen nur *hohen* Temperaturen angehören können, da die relativ grofse Helligkeit bei geringer Menge der glühenden Theilchen eine grofse Emission von Licht bei jedem einzelnen Theilchen nothwendig macht und diefs nur durch eine hohe Temperatur bewirkt werden kann.

Wenn wir andrerseits in solchen Fällen sehr einfache und lichtschwache Spectra beobachten, wo trotz der aufserordentlich feinen Vertheilung der Materie, — wie beim Nordlicht, bei der Corona, dem Zodiakallicht und den Nebeln, — mit Rücksicht auf die ungeheure Dicke der strahlenden Schichten eine grofse Anzahl leuchtender Theilchen als wirksam angenommen werden mufs, so kann die Temperatur der hierbei glühenden Gase im Allgemeinen nur eine relativ geringe seyn. Erst durch diese Betrachtungen erhält die von Lockyer ausgesprochene Vermuthung [1]) dafs die einfachen Spectra der Nebel nicht hohen, sondern relativ niedrigen Temperaturen angehören, eine genügende Stütze.

Anmerkung. Man könnte vielleicht die oben angestellten Vergleichungen zwischen dem Nordlicht und einer Geifsler'schen Röhre deswegen beanstanden, weil in der letzteren das Gas bei seiner Erhitzung sich nicht, wie beim Nordlicht, auszudehnen vermag und daher eine constante Dichte behält. Es kann jedoch diesem Umstande für die obigen Betrachtungen nur eine unwesentliche Bedeutung zugeschrieben werden, weil die Verminderung der Dichte erst eine *secundäre* und relativ viel später als die optische Wirkung des Glühens eintretende Wirkung der Temperaturerhöhung ist, und die letztere — selbst wenn man sie berücksichtigte — nur unbedeutende Aenderungen in dem behandelten Beispiele bedingen würde. Dagegen halte ich es für wahrscheinlich, dafs wenigstens ein Theil der merkwürdigen Bewegungsphänomene des Nordlichtes auf die durch so bedeutende Temperaturdifferenzen entstehenden Gleichgewichtsstörungen in den äufserst verdünnten Luftschichten unserer Atmosphäre zurückzuführen ist.

1) *Proceedings of the Royal Society* 1869. *No.* 112.

IX. *Ueber die Ableitung der Grundgleichungen der Capillarität aus dem Principe der virtuellen Geschwindigkeiten; von L. Boltzmann.*

Im 139. Bande dieser Annalen S. 239 verallgemeinte Hr. Stahl die schöne von Gaufs herrührende Ableitungsweise der Grundgleichungen der Capillarität aus dem Principe der virtuellen Geschwindigkeiten in ähnlicher Weise, wie Poisson ihre directe Ableitung aus der Betrachtung der Kräfte, indem er ihre Anwendbarkeit auch für den Fall des Vorhandenseyns eines Flüssigkeitshäutchens von variabler Dichte bewies. Es scheint mir jedoch hiemit der Hauptmangel, welcher der Methode Gaufs's in ihrer gegenwärtigen Form anhaftet, noch immer nicht beseitigt, nämlich dafs in derselben die über alle Molekülpaare zu erstrekkenden Summen durch Integration berechnet werden. Es setzt diefs voraus, dafs nicht nur die von einem Moleküle sehr entfernten, sondern auch die unmittelbar anliegenden Moleküle nur einen verschwindenden Theil in die betreffenden Summen liefern. Während nun ersteres als experimentell hinlänglich festgestellt betrachtet werden kann, so ist die letztere Annahme durch gar nichts bewiesen, im Gegentheil viele Gründe, deren Auseinandersetzung hier nicht in meiner Absicht liegt, machen dieselbe unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich. Wenn aber die unmittelbar an einem Moleküle anliegenden Moleküle Endliches in die Summen liefern, so ist die Berechnung derselben durch Integration wegen der Discontinuität der Materie unmittelbar um das Molekül herum offenbar nicht anwendbar. Es ist diefs bekanntlich der Grund, wefshalb man die Auswerthung der Summen durch Integration in der Elasticitätstheorie bereits längst verlassen hat. Man konnte diefs um so leichter, als sich alle wesentlichen Consequenzen durch blofses Räsonnement aus den Summenformeln auch ohne deren wirkliche Auswerthung ziehen lassen, wodurch nicht nur

jenes Bedenken gehoben, sondern auch die Form der Deduction vereinfacht wird. Aufserdem hat Gaufs nicht berücksicht, dafs die Flüssigkeitsmoleküle in der Regel aus verschiedenen heterogenen Gattungen von Atomen bestehen, um welche nach der Hypothese vieler Physiker noch Aetherhüllen gelagert sind. Ich pflegte nun in meinen Vorlesungen die Gaufs'sche Methode in einer Form darzustellen, welche gleich jener in der Elasticitätslehre üblichen Darstellungsweise alle diese gegen dieselbe möglichen Einwürfe beseitigt und sich zudem durch verhältnifsmäfsige Einfachheit empfehlen dürfte. Alle mühsamen Integrationen sind dabei ganz vermieden und man gelangt lediglich durch wiederholte Anwendung eines schon aus der Elasticitätslehre geläufigen Schlusses zu den Grundgleichungen der Capillaritätstheorie. Die Anregung jener Frage durch die Arbeit Stahl's giebt mir Gelegenheit auch meine Methode zu veröffentlichen, ohne dafs ich jedoch, da mir die betreffende Literatur theilweise nicht zur Verfügung steht, zu entscheiden vermag, ob nicht eine ähnliche oder gar dieselbe bereits früher angewandt wurde.

Betrachten wir eine beliebige Anzahl von Flüssigkeiten, deren jede homogen ist, dabei jedoch aus verschiedenen Gattungen von Atomen, wie Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bestehen kann. Dieselben seyen theils mit einander, theils mit den Wänden fester Körper in Berührung, theils besitzen sie freie Oberflächen. Unsere Voraussetzung ist, dafs die Kraftfunction $\varphi(r) = \int f(r)\, dr$ der zwischen je zwei Atomen wirksamen Kraft $f(r)$, welche übrigens für verschiedene Paare verschieden sein kann, nur für unendlich kleine r einen von Null verschiedenen Werth besitzt, für jede endliche Distanz aber ohne merklichen Fehler gleich Null gesetzt werden darf. Wir wollen eine Distanz, in der man gerade schon den Werth von $\varphi(r)$ für alle Atompaare gleich Null setzen darf, kurz den Radius der Wirkungssphäre nennen. Es wird dann die Dichte der Flüssigkeit nur in unmerklicher Entfernung von der Ober-

fläche oder Berührungsfläche mit einem heterogenen Körper von der normalen Dichte der Flüssigkeit verschieden seyn können. Nach dem Principe der virtuellen Verschiebungen mufs dann die Variation der Doppelsumme $\Sigma\Sigma\varphi(r)$ mehr der Variation der Kraftfunction der von aufsen auf die Flüssigkeiten und etwa in sie eingetauchten beweglichen festen Körper wirksamen Kräfte gleich Null seyn. Die Doppelsumme ist über alle Paare von Flüssigkeits-Atomen sowie auch über diejenigen Atome fester Körper zu erstrekken, welche mit ihnen in Wechselwirkung stehen. Es geschieht diefs am besten so. Man wählt ein beliebiges Atom und bildet die Summe $\Sigma\varphi(r)$ erstreckt über alle Flüssigkeitsatome, die in seiner Wirkungssphäre liegen. Diesen Ausdruck, den wir mit S bezeichnen wollen, bildet man für alle Flüssigkeitsatome, und addirt alle so erhaltenen Ausdrücke; man bildet also die Summe ΣS erstreckt über alle Flüssigkeitsatome. Die Hälfte dieser Summe ist dann bekanntlich das Potential der gesammten Flüssigkeit auf sich selbst. Ebenso betrachtet man irgend ein Atom, welches in der Wirkungssphäre von Atomen fester Körper liegt und bildet für dasselbe die Summe $\Sigma\varphi(r)$ erstreckt über alle Atome fester Körper, die sich in der Wirkungssphäre des betrachteten Atoms befinden. Nennen wir ihren Werth T, so ist die Summe ΣT, erstreckt über alle Flüssigkeitsatome im Bereich der Wirkung der festen Körper, das Potential der festen Körper auf die Flüssigkeiten. Es ist also das gesammte zu variirende Potential:

$$\Sigma\Sigma\varphi(r) = \tfrac{1}{2}\Sigma S + \Sigma T.$$

Um näheres über den Werth der beiden rechts stehenden Summen zu erfahren, wollen wir jede der Flüssigkeiten in aufserordentlich viele aufserordentlich kleine Flüssigkeitselemente zerlegen, die jedoch sehr grofs gegen die Wirkungssphäre seyn sollen. Betrachten wir irgend eine der Flüssigkeiten, etwa diejenige, welche den Raum A (Fig 7, Taf. VII) erfüllt. Lediglich um den Ausdruck zu vereinfachen, sey dieselbe Wasser; die Uebertragbarkeit derselben Schlüsse auf andere Flüssigkeiten bedarf kaum der Erwäh-

nung. Die Eintheilung dieser Flüssigkeit soll nun in folgender Weise geschehen: Wir theilen zuerst ihre gesammte Oberfläche, also sowohl den freien Theil derselben als auch sämmtliche Flächen, längs welcher sie mit den übrigen Flüssigkeiten oder festen Körpern in Berührung steht, in sehr viele, sehr kleine Flächenelemente. Ueber jedem derselben errichten wir einen Cylinder, dessen Basis das betreffende Flächenelement und dessen Höhe mindestens um den Radius der Wirkungssphäre gröfser ist, als die Dicke des jeweiligen sogenannten Flüssigkeitshäutchens d. h. jenes Theils der Flüssigkeit, innerhalb dessen die Gruppirung der Atome von der Begränzung der Flüssigkeit beeinflufst wird, daher namentlich die Dichte von der normalen abweicht. Diese Dicke wird natürlich im Allgemeinen verschieden seyn, je nachdem die Oberfläche frei ist oder sich hinter derselben der eine oder andere Körper befindet. Da sie aber jedenfalls verschwindend klein ist, so ist die Legung jener sehr kleinen cylindrischen Flüssigkeitselemente immer möglich. In unserer Figur sind dieselben mit a, a_1, $a_2 \ldots$, b_1, $b_2 \ldots$ bezeichnet. Es soll dabei die Höhe aller Cylinder a untereinander gleich gemacht werden, ebenso die aller Cylinder a_1 usw. Den noch übrigen Theil der Flüssigkeit endlich, welcher also durchaus gleiche Dichte und überhaupt gleichförmige Beschaffenheit hat, theilen wir in beliebiger Weise in die sehr kleinen Flüssigkeitselemente c. Wir schreiten nun zur Betrachtung der Summe ΣS und zwar wollen wir zunächst über sämmtliche Atome irgend eines der Flüssigkeitselemente c summiren. Jedes Sauerstoffatom aller dieser Elemente befindet sich genau unter denselben Umständen, es wird daher der Ausdruck $S = \Sigma \varphi(r)$ für jedes Sauerstoffatom gleich ausfallen, folglich jedes ein gleichgrofses Glied in unsre Summe liefern. Jedes Wasserstoffatom liefert im Allgemeinen ein anderes Glied; allein die von den Wasserstoffatomen gelieferten Glieder sind unter sich wieder gleich. Da nun die Flüssigkeitselemente grofs gegen die Wirkungssphäre sind, so ist sowohl die Zahl der in einem Flüssigkeitselemente befindlichen Sauerstoffatome als auch

die der Wasserstoffatome proportional der Gröfse des Elementes. Es besteht also die Summe ΣS erstreckt über die Atome eines Elementes c aus einer Reihe von gleich grofsen Summanden, deren Zahl der Gröfse des betreffenden Elementes proportional ist. Ihr Werth ist daher selbst dem Volumen des Elementes proportional.

Das Resultat ist also: Jedes der Elemente c liefert in ΣS ein Glied, dessen Gröfse gleich einer dem Wasser bei dieser Temperatur und diesem Druck eigenthümlichen Constanten γ multiplicirt mit dem Volumen des Elementes ist, das wir gleich mit demselben Buchstaben, wie das Element selbst, also ebenfalls mit c bezeichnen wollen. Die Gesammtheit der Glieder, welche sämmtliche Flüssigkeitselemente c liefern, ist daher gleich $\gamma . \Sigma c$, wobei Σc das Volumen des ganzen von diesen Flüssigkeitselementen erfüllten Raumes ist. Es ist klar, dafs die Gültigkeit dieser sowie der folgenden Schlüsse nicht alterirt wird, wenn sich etwa die beiden Wasserstoffatome eines Wassermoleküls unter verschiedenen Umständen befänden, wie diefs bei complicirteren Molecülen ohne Zweifel eintrifft, dieselben wären dann wie ganz heterogene Atome zu betrachten. Nicht einmal die Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, macht unsere Schlüsse ungültig, da sich die hiedurch herbeigeführten Abweichungen bei der grofsen Zahl der Moleküle in einem Flüssigkeitselement im Durchschnitt wieder aufheben. Nach denselben Principien geschieht die Discussion der Glieder, welche die übrigen Flüssigkeitselemente in ΣS liefern. Betrachten wir etwa die an der freien Oberfläche anliegenden mit a bezeichneten Elemente. Die Oberflächenelemente, welche die Basis dieser cylindrischen Flüssigkeitselemente bilden, können mit um so gröfserer Annäherung als eben betrachtet werden, je kleiner die Elemente selbst sind. Falls diese strenge unendlich klein wären, könnten sie daher ohne allen Fehler als eben angesehen werden. Diese Bedingung kann bei wirklichen Flüssigkeiten allerdings nicht strenge, aber doch mit grofser Annäherung erfüllt werden und unsere Aufgabe ist, die Bestimmung des Gränzfalls,

dem sich die Gesetze des Flüssigkeitsgleichgewichts um so mehr nähern, je kleiner die Wirkungssphären sind. Wenn auch die wirklichen Flüssigkeiten jenen Gesetzen nicht absolut genau gehorchen, so ist die Abweichung doch völlig unmerklich und könnte eine theoretische Bestimmung derselben erst dann versucht werden, wenn man über die Gröſse der Wirkungssphäre und die Natur des Wirkungsgesetzes näheres wüſste. Behufs der Berechnung jenes Gränzfalls können wir also sämmtliche Flüssigkeitselemente a als senkrechte Cylinder mit ebener Basis betrachten. Zunächst ist nun klar, daſs sich nicht alle Sauerstoffatome in einem der Elemente a unter denselben Umständen befinden, weil ja die Dichte der Flüssigkeit von der Oberfläche gegen das Innere zu variirt. Da aber die Basis sowohl unseres Flüssigkeitselementes als auch der unmittelbar anliegenden als eine Ebene betrachtet werden kann, so befinden sich alle in einer und derselben Distanz δ von jener Basis befindlichen Sauerstoffatome unter denselben Bedingungen. Die Anzahl derselben ist aber proportional der Gröſse a des Oberflächenelementes, welches die Basis des betreffenden Flüssigkeitselementes bildet. Es ist also der Theil, welchen die in der Distanz δ von der Oberfläche befindlichen Sauerstoffatome des Flüssigkeitselementes a in ΣS liefern, proportional der Basis desselben. Dasselbe gilt auch von den Sauerstoffatomen in der Distanz δ', sowie von denen in der Distanz δ'' von der Oberfläche usw. Und da das gleiche auf die Wasserstoffatome anwendbar ist, so übersieht man leicht, daſs der Theil, welchen irgend eines der Flüssigkeitselemente a in ΣS liefert, aus lauter Gliedern besteht, die einander gleich und deren Anzahl dem Flächeninhalte seiner Basis proportional ist, welchen Flächeninhalt wir ebenfalls a nennen wollen, daſs folglich auch der Theil, welchen alle an der freien Oberfläche anliegenden und mit a bezeichneten Elemente liefern, gleich einer anderen dem Wasser eigenthümlichen Constanten α multiplicirt mit dem Flächeninhalt der gesammten freien Oberfläche Σa ist. Ein Bedenken könnte sich wegen der am Rande der freien Ober-

fläche befindlichen Flüssigkeitselemente erheben, von denen das Gesagte im Allgemeinen nicht gelten wird. Allein da sämmtliche Elemente aufserordentlich klein sind, so verschwindet die Zahl der am Rande befindlichen gegen die der übrigen, und da ein einzelnes am Rande befindliches Element jedenfalls nicht unendlichmal mehr als ein anderes in ΣS liefert, so kann die Summe aller von den Randelementen gelieferten Glieder gegen die Summe der von den übrigen gelieferten vernachlässigt werden. Wir wollen noch mit c' das Volumen bezeichnen, welches die in irgend einem unserer Flüssigkeitselemente a enthaltene Wassermasse einnehmen würde, wenn sich die Moleküle derselben nicht an der Oberfläche befänden, sondern rings mit Wasser umgeben wären. Man überzeugt sich dann leicht durch Wiederholung der eben gemachten Schlüsse, dafs c' ebenfalls proportional der Gröfse des Oberflächenelementes a, also $c' = \varepsilon a$, $\Sigma c' = \varepsilon . \Sigma a$ ist. Es wird nun nicht mehr nothwendig seyn, dieselben Schlüsse in extenso auch bei dem Flüssigkeitselemente a_1, $a_2 \ldots$, die an den Berührungsflächen mit den anderen Flüssigkeiten anliegen, sowie bei den Elementen b_1, $b_2 \ldots$, die an den Berührungsflächen mit den festen Körpern anliegen, zu wiederholen. Man übersieht sofort, dafs man unter Anwendung genau derselben Schlufsweise zum Resultate gelangt, dafs auch die Theile, welche diese Flüssigkeitselemente in ΣS liefern, jedesmal proportional den betreffenden Oberflächenelementen sind. Sie können also gleich gesetzt werden: $\alpha_1 \Sigma a_1$, $\alpha_2 \Sigma a_3 \ldots \beta_1 \Sigma b_1$, $\beta_2 \Sigma b_3 \ldots$, wobei Σa_1, $\Sigma a_2 \ldots \Sigma b_1$, $\Sigma b_3 \ldots$ die Flächeninhalte der Contactflächen des Wassers mit den andern Körpern, α_1, $\alpha_2 \ldots \beta_1$, $\beta_3 \ldots$, aber Constanten sind, die selbstverständlich von der Natur und dem Zustande der in Contact befindlichen Körper abhängen. Es ist also:

$$\Sigma S = \gamma \Sigma c + \alpha_1 \Sigma a_1 + \alpha_2 \Sigma a_2 \ldots + \beta_1 \Sigma b_1 + \beta_2 \Sigma b_2 \ldots$$

Die Atome der mit b bezeichneten Flüssigkeitselemente liefern auch Glieder in ΣT, und zwar ist jedes Glied wieder proportional der entsprechenden Oberfläche; daher

$\Sigma T = \beta'_1 \Sigma b_1 + \beta'_2 \Sigma b_2 \ldots$; addirt man hierzu $\frac{1}{2}\Sigma S$, so ergiebt sich:

$$\Sigma\Sigma\varphi(r) = \tfrac{1}{2}\Sigma S + \Sigma T = \frac{\gamma}{2}\Sigma c + \frac{\alpha_1}{2}\Sigma a_1 + \frac{\alpha_2}{2}\Sigma a \ldots$$
$$+ \left(\frac{\beta_1}{2} + \beta'_1\right)\Sigma b_1 + \left(\frac{\beta_1}{2} + \beta'_2\right)\Sigma b_2 \ldots \quad . \quad (1)$$

Um diesen Ausdruck zu transformiren, bezeichnen wir durch c'', $c''' \ldots c^{(k)}$, $c^{(k+1)} \ldots$ die Volumina, welche die Flüssigkeitselemente a_1, $a_2 \ldots b_1$, $b_2 \ldots$ einnehmen würden, falls sie ganz von Wasser umgeben wären; wir haben hernach:

$$\Sigma c'' = \varepsilon_1 \Sigma a_1, \quad \Sigma c''' = \varepsilon_2 \Sigma a_2 \ldots$$
$$\Sigma c^{(k)} = \eta_1 \Sigma b_1, \quad \Sigma c^{(k+1)} = \eta_2 \Sigma b_2 \ldots$$

ε_1, $\varepsilon_2 \ldots \eta_1$, $\eta_2 \ldots$ sind da wieder gewisse Constante. Mit Rücksicht auf diese Gleichungen, sowie auf die Gleichung $\Sigma c' = \varepsilon \Sigma a$, können wir die Gleichung (1) in folgende Form bringen:

$$\Sigma\Sigma\varphi(r) = \frac{\gamma}{2}(\Sigma c + \Sigma c' + \Sigma c'' \ldots \Sigma c^{(k)} + \Sigma c^{k+1} \ldots)$$
$$+ \frac{\alpha - \varepsilon\gamma}{2}\Sigma a + \frac{\alpha_1 - \varepsilon_1\gamma}{2}\Sigma a_1 + \frac{\alpha_2 - \varepsilon_2\gamma}{2}\Sigma a_2 \ldots$$
$$+ \left(\frac{\beta_1 - \eta_1\gamma}{2} + \beta'_1\right)\Sigma b_1 + \left(\frac{\beta_2 - \frac{1}{2}\gamma}{2} + \beta'_2\right) + \Sigma b_2 + \ldots .$$

Hier ist $\Sigma c + \Sigma c' + \Sigma c'' \ldots$, das Volum, welches unsere Wassermasse einnehmen würde, wenn sie ganz von Wasser umgeben wäre, also eine constante Gröfse, deren Variation verschwindet. Σa, Σa_1, $\Sigma a_2 \ldots \Sigma b_1$, $\Sigma b_2 \ldots$ sind die Flächeninhalte der Berührungsflächen des Wassers mit den übrigen Körpern, ihre Coëfficienten $\frac{\alpha - \varepsilon\gamma}{2}$, $\frac{\alpha_1 - \varepsilon_1\gamma}{2} \ldots$ aber reine Constanten. Bildet man analoge Ausdrücke auch für alle andern Flüssigkeiten, so gelangt man sofort zu dem Resultate Gaufs's, womit also sämmtliche Probleme der Capillaritätstheorie auf Probleme der Variationsrechnung zurückgeführt sind. Auf den Umstand, dafs die Gültigkeit dieser Gleichungen aufhört, wenn eine Flüssigkeit eine Spitze oder Kante hat, deren Dicke nicht grofs gegen den Radius der Wirkungssphäre ist, hat schon Gaufs aufmerk

sam gemacht. Es ist klar, dafs die Unterabtheilung der Räume Σa, Σa_1... in die Elemente a, a_1... auch ganz unterbleiben könnte; sie scheint mir jedoch das Verständnifs zu erleichtern.

Graz den 11. November 1870.

X. *Bemerkungen zum Aufsatz der HH. Bettendorf und vom Rath über die Verbindungen des Schwefels mit dem Selen; von B. Rathke.*

Assistent am chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Die Abhandlung der HH. Bettendorff und vom Rath über die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel (diese Ann. Bd. 139, S. 329), nöthigt mich zu einigen Gegenbemerkungen, welche ich nicht länger zurückhalten darf, obgleich ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, bisher nicht, wie ich es wünschte, meine abweichende Ansicht durch neue Versuche habe bestätigen können.

S. 334 sagen die Verfasser: »Aus den vorliegenden Versuchen ergiebt sich, dafs die von Berzelius angenommenen Verbindungen, in Kohlensulfid gelöst, eine äufserst geringe Beständigkeit zeigen. Sie zersetzen sich, und es scheiden sich je nach der Löslichkeit die verschiedensten Producte ab. Es erscheint demzufolge nicht statthaft, wenn Rathke das durch Zersetzung von SeO^2 mit $2H^2S$ erhaltene SeS^2 als ein Gemenge von diesem mit einem selenreicheren betrachtet, weil er dieselben durch Krystallisation daraus erhalten hat.«

Hiernach möchte man glauben, ich hätte die von mir analysirten Krystalle ohne Weiteres für chemische Individuen gehalten, von der Zusammensetzung, wie die Analyse sie ergab; während ich mich im Gegentheile dahin ausgesprochen habe (Ann. d. Chemie und Pharmacie Bd. 152,

S. 196), dafs die Krystalle »sämmtlich für isomorphe Mischungen von Se^2S mit SeS^2 zu halten seyen.«

Es ist nicht recht klar, welche Interpretation der Thatsachen die Verf. an Stelle der meinigen setzen wollen. Der Umstand, dafs Schwefelselen (erhalten durch Zusammenschmelzen der Elemente, oder durch Fällung von SeO^2 mit H^2S oder von SO^2 mit H^2Se) aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirend nach einander erst selenreichere, dann immer selenärmere Krystalle liefert, welche, obgleich in der Zusammensetzung ungefähr von Se^2S bis SeS^3 variirend, durchaus identische Form besitzen; dafs ferner jede Krystallisation beim Umkrystallisiren in derselben Weise in Producte von variirender Zusammensetzung zerfällt, läfst nur folgende Erklärung zu.

1. Die Krystalle sind isomorphe Mischungen der Elemente.

2. Sie sind isomorphe Mischungen zweier Verbindungen von analoger Constitution (wie Se^2S und SeS^2, oder Se^3S und SeS^3), in welche vielleicht noch etwas der freien Elemente eingehen kann, indem diese sich der ihnen im unverbundenen Zustande nicht zukommenden Krystallform anbequemen. Beim Umkrystallisiren combiniren sich dann diese Componenten je nach ihrer Löslichkeit in anderer Weise, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden.

3. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren findet eine Spaltung der gegebenen Verbindung in ihre Elemente und Wiedervereinigung derselben nach anderen Verhältnissen statt.

Letzteres scheint die Ansicht der HH. B. und v. R. zu seyn; zuweilen scheinen sie indefs zu der ersten Annahme hinzuneigen. Aus dem S. 339 Gesagten möchte man sogar versucht seyn, die Vorstellung herauszulesen, dafs bei Vereinigung isomorpher Elemente die Begriffe »chemische Verbindung« und »isomorphe Mischung« ineinanderfliefsen.

Die Annahme 3. scheint mir so aller Analogie zu entbehren, dafs man sie nur dann acceptiren dürfte, wenn keine andere Erklärung übrig bliebe. Aber auch die Annahme,

dafs die Krystalle nur aus unverbundenem Schwefel und Selen beständen, ist mit den Thatsachen nicht vereinbar. Zunächst wäre es sehr wunderbar, wenn ein blofses Gemisch der Elemente eine eigenthümliche Krystallform besäfse, welche diese selbst, aus dem gleichen Lösungsmittel krystallisirt, niemals zeigen. Jedenfalls aber müfsten dann dieselben Krystalle erhalten werden, wenn man Schwefel und Selen, ohne sie vorher zusammenzuschmelzen, als blofses Gemenge mit Schwefelkohlenstoff behandelte. Da ferner die Schmelze längere Zeit auf 100° erhitzt worden war, wobei das Selen in die in Schwefelkohlenstoff ganz unlösliche Modification übergeht, so konnte sie letzteres nicht in freiem Zustande erhalten haben; es hätte vielmehr dasselbe, wenn es als solches in Lösung gehen sollte, im Momente der Auflösung aus seiner Verbindung mit Schwefel abgespalten werden müssen, was nicht denkbar ist. Endlich ergiebt auch die Löslichkeit der Krystalle, dafs dieselben das Selen nicht unverbunden enthalten können. Es bedürften z. B. Krystalle von 65 Proc. Selengehalt 57 Theile Schwefelkohlenstoff zur Lösung, also auf 1 Theil Se 88 Theile, während 1 Theil reines Selen selbst bei der Siedhitze des Schwefelkohlenstoffs noch 1000 Theile davon erfordert.

Hiernach bleibt nur die von mir gegebene Interpretation 2. übrig; diese bietet aber auch durchaus keine Schwierigkeiten. Bei der Fällung von SeO^2 durch H^2S ist der Vorgang so zu denken, dafs die Schwefel- und Selenatome, welche bei Vereinigung des H mit dem O frei werden, theils sich gegenseitig binden, theils aber auch, in Folge der geringen Verwandtschaft der einander chemisch so nahe stehenden Elemente, sich mit *gleichartigen* Atomen zu Molekülen der Elemente vereinigen. Da nun unter einander isomorph nur solche Verbindungen sind, welche eine gleiche Anzahl von Atomen im Molekül erhalten, so müssen die entstandenen Schwefelselene, weil in dieselben Krystalle eingehend, diese Bedingung erfüllen. Es würden die monoklinischen Krystalle z. B. ein Gemisch von Se^2S mit SeS^2 und vielleicht noch Se^2S^2 enthalten können, womit die

Analysen übereinstimmen. Für wahrscheinlicher halte ich indefs die einfachste Annahme, dafs nur die der schwefligen und selenigen Säure entsprechenden Verbindungen Se^2S und SeS^2 entstehen; besonders deshalb, weil mir ein Präparat, das bei der Auflösung *Selen zurückliefs*, eine *erste* Krystallisation lieferte, deren Selengehalt fast der der Formel SeS^2 entsprechend war, noch ganz wenig unter demselben zurückbleibend, wonach dasselbe nicht wohl eine selenreichere Verbindung enthalten konnte, obgleich überschüssiges Selen vorhanden war. In den Krystallen, welche mehr Schwefel enthalten, als der Formel SeS^2 entspricht, mufs man dann noch freien Schwefel annehmen in einer Modification, deren Molecül S^3 ist. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs man durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren alle monoklinischen Schwefelselenkrystalle in Se^2S, SeS^2 und S (und Se, wenn dieses nicht vor Behandlung mit Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen unlöslich gemacht war) wird zerspalten können. Es hat mir indefs bisher an Zeit gefehlt, diesen Versuch anzuführen.

Die von den HH. Bettendorff und vom Rath dargestellten oktaëdrischen Krystalle, welche, wieder aufgelöst, als erste Krystallisation monoklinisches Schwefelselen, als letzte reinen Schwefel gaben, zeigen, dafs die in ersterem enthaltenen Verbindungen von Schwefel und Selen auch die rhombische Form des Schwefels annehmen können, wenn sie durch die Anwesenheit überwiegender Massen desselben hiezu inducirt werden.

Halle, im October 1870.

XI. *Ueber die Schmelzung kleinerer Geschosse durch Aufschlagen auf eine Eisenplatte; von J. Bodynski.*

Hr. Hagenbach hat beobachtet [1]), dafs ein bleiernes Geschofs von 40 Gramm Gewicht, das in einer Entfernung von 100 Schritten mit einer Geschwindigkeit von 320 Metern auf eine Eisenplatte aufschlug, 27 Grm. von seinem Gewichte durch Schmelzung verlor, indem nur ein verhältnifsmäfsig kleines Ueberbleibsel davon (13 Gramm) von der Eisenplatte nur mit sehr geringer Geschwindigkeit *zurückprallte*, wobei auch — wie Hagenbach selbst bemerkt — das Eisenblech sehr wenig *defirmirt* wurde. Diese *geleistete Arbeit*, sowie den *Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung* schlägt Hr. Hagenbach so gering an, dafs er zu der Behauptung verleitet wird:

a) dafs fast alle lebendige Kraft in Wärme umgesetzt wird;

b) dafs bei Weitem die meiste Wärme zur Erwärmung und Schmelzung des Bleis verwendet wird.

Um diese Behauptung zu rechtfertigen, oder eigentlich bevor er diese Behauptung aufstellt, bestimmt Hr. Hagenbach die lebendige Kraft der Gewehrkugel, berechnet hieraus die Wärmemenge, welche bei der Umsetzung derselben in Wärme entwickelt wird, und bestimmt andererseits die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 40 Grm. Blei von 100° auf 335° zu erwärmen, und überdiefs 27 Grm. hievon zu schmelzen. (Hr. Hagenbach geht nämlich von der Voraussetzung aus, dafs die Kugel, indem sie den Gewehrlauf verläfst, eine Temperatur von 100° hat). Erstere Wärmemenge findet Hagenbach = 0,49, letztere = 0,44 Wärmeeinheiten.

Bei einem so rohen Versuche — wo weder auf den Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung, noch auf die

1) E. Hagenbach. Diese Ann. Bd. 140. S. 486.

Verbiegung der Eisenplatte und das Zurückprallen des Geschosses Rücksicht genommen wurde, — ist eine solche Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen (nur 0,05 Differenz) eine auffallend genaue, und kann auch allenfalls den Verdacht eines vorgefallenen Irrthums erwecken. Einen solchen Verdacht, den ich Anfangs entschieden von mir wies, finde ich aber dennoch vollkommen begründet, wie es sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Die lebendige Kraft $\frac{mv^2}{r}$ einer Gewehrkugel, die 40 Grm. = 0,04 Kilogramm wiegt, und eine Geschwindigkeit von 320 Meter hat, ist = 2048 Kilogrammmeter. Dieses in Wärme umgesetzt, giebt 4,83 Wärmeeinheiten (wobei das mechanische Aequivalent der Wärme = 424 Kilogrammmeter genommen wird), während zum Erwärmen von 40 Grm. Blei von 100° auf 335°, und überdiefs zum Schmelzen von 27 Grm. dieses Bleis, wie es Hagenbach richtig berechnet, nur 0,44 Wärmeeinheiten erforderlich sind.

Bezeichnet m das Gewicht des Bleis, welches durch 4,83 Wärmeinheiten geschmolzen wird, so hat man

$$m(235 \times 0{,}031 + 5{,}37) = 4{,}83,$$

worin die Temperatur des Bleis = 100°, dessen Schmelzpunkt = 335°, die specifische Wärme = 0,031 und die Schmelzungswärme des Bleis = 5,37 angenommen wird. Aus dieser Gleichung erhält man:

$$m = 0{,}381 \text{ Kilogramm} = 381 \text{ Gramm}.$$

Wenn also wirklich alle lebendige Kraft beim Aufschlagen der Kugel auf die Eisenplatte in Wärme umgesetzt werden sollte, so würde diese Wärmemenge zur *Schmelzung von fast zehn* solchen *Gewehrkugeln hinreichen.* Da aber die Menge des geschmolzenen Bleis nicht einmal $\frac{3}{4}$ vom Gewichte einer Gewehrkugel betrug, so mufs ich die von Hrn. Hagenbach ausgesprochenen Ansichten als irrige bezeichnen.

Wenn ich es auch übrigens dahingestellt seyn lasse, wie viel von den 2048 Kilogrammmetern nicht in Wärme umgesetzt wurde (wegen der Deformirung der Eisenplatte und des Zurückprallens des Geschosses), und wie viel von

dem Reste, der wirklich in Wärme umgesetzt wurde, durch Leitung und Strahlung verloren ging; jedenfalls wurde hier der *bei weitem kleinste Theil* der lebendigen Kraft zur Erwärmung und Schmelzung des Bleis verwendet.

Man könnte zwar die angenommene Geschwindigkeit von 320 Metern als eine, durch ein Versehen unrichtig angegebene, annehmen, allein wie ich von competenter Seite erfuhr, ist diefs eine gewöhnliche Geschwindigkeit; keinesfalls aber kann eine Gewehrkugel in einer Entfernung von 100 Schritten eine Geschwindigkeit von 102 Metern haben, und eine solche müfste man annehmen, wenn man Hagenbachs Resultate mit einander in Einklang bringen wollte.

Stanislawów, in Galizien, am 24 Nov. 1870.

XII. *Notiz betreffend den Aufsatz des Dr. Feddersen in Bd. 139, S. 639 dieser Annalen; von K. W. Knochenhauer.*

Auf Feddersen's Beurtheilung meiner Versuche über die Theilung des Batteriestromes will ich nicht eingehen: es wird besser seyn, seine eigenen Versuche und ihre Berechnung abzuwarten. Ueber den ersten Theil des Aufsatzes dagegen mufs ich Einiges bemerken, weil darin offenbar ein Mifsverständnifs und eine irrige Annahme vorkommt. Um auch andern, die mit der Sache weniger vertraut sind, den Differenzpunkt klar zu machen, schicke ich Folgendes voraus.

Feddersen lieferte zuerst (d. Ann. Bd. 116, S. 164) eine Beobachtungsreihe über die Oscillationsdauer t, als eine Batterie von 10 Flaschen über einen *gestreckten* d. h. in der Weise ausgespannten Kupferdraht entladen wurde, dafs er ohne wesentlichen Fehler bei jeder Berechnung als geradlinig betrachtet werden kann. Hierauf berechnete

Kirchhoff nach seiner Theorie diese Reihe (Ann. Bd. 121 S. 551) und zwar, wie es der geringe Widerstand der Leitung gestattete, nach der abgekürzten Formel $t = n\sqrt{A}$, worin A die elektrodynamische Constante des Schliefsungsbogens und n eine von der Gröfse der Batterie und den der Rechnung zum Grunde gelegten Einheiten abhängige, für die ganze Reihe feste Gröfse ist. (Dafs n zu klein ausfiel, kommt nicht in Betracht).

Später schickte ich acht Rollenpaare an Feddersen, aus denen er in verschiedenen Verbindungen den Schliefsungsbogen einer aus acht Flaschen bestehenden Batterie bildete und wiederum t beobachtete; zugleich hatte ich ihm die von mir gefundenen äquivalenten Längen (L) der Rollen und ihrer verschiedenen Verbindungen mitgetheilt. Die äquivalente Länge L eines irgendwie geformten Kupferdrahtes bedeutet, dafs man für ihn bei allen Versuchen ohne Störung des Resultats von dem als Norm dienenden Kupferdraht die Länge L in gestreckter Form einsetzen kann, doch abgesehen vom Widerstand und der später angeführten Störung bei sehr langen Drähten. Die von Feddersen erhaltenen Zahlen berechnete ich hierauf nach $t = m\sqrt{L}$, wo m einen für die Reihe als Mittelwerth aus allen Beobachtungen entnommenen constanten Factor bedeutet. Diese Formel bewährte sich (Ann. Bd. 127, S. 599) von $L = 16^{m},2$ bis $L = 6979^{m},7$. Als nun Feddersen seine nach der Kirchhoff'schen Theorie abgeleiteten Formeln über die Stromtheilung publicirte (Ann. Bd. 130 S. 459), dabei meine früheren Versuche zur Bestätigung der Theorie benutzte und den Satz aufstellte, dafs die äquivalente Länge L als Ausdruck der elektrischen Constante A anzusehen sey, so hielt ich es für nothwendig (Ann. Bd. 133, S. 447), theils noch ein reichlicheres Material an Beobachtungen über die Stromtheilung zu liefern, vor allem aber gegen die Annahme zu protestiren, dafs L mit dem A zu vertauschen sey. Denn mögen auch andere sich die Bedeutung der äquivalenten Länge nach meinen bisherigen Mittheilungen noch nicht klar zu machen vermögen, so wollte ich doch wenig-

stens verhüten, dafs man durch Annahme einer nach meinen Erfahrungen irrigen Ansicht Klarheit darüber erlangt zu haben vermeinte.

Zur Rechtfertigung meiner Ansicht wählte ich folgenden Gang. Ich zeigte zunächst, dafs die beiden Reihen für *t*, nach Reduction auf eine Batterie von gleicher Zahl Flaschen denselben Werth von *m* verlangen, wenn man bei einem Schliefsungsbogen von gestrecktem Draht nur nicht über eine Länge von etwa 100^m hinausginge; bei längerem Bogen müfste *m* gröfser werden, aber ebenso auch in der zweiten Reihe, wenn die natürliche Länge des Drahtes seine äquivalente Länge übertrifft; ich hatte defshalb in dieser Reihe sechs Beobachtungen ausschliefsen müssen (Ann. Bd. 127 S. 600), denn Abtheil. III No. 8 z. B. ist $L = 82^m,7$ und die natürliche Länge des vom Strom durchflossenen Drahtes $140^m,4$. Ferner wies ich nach, dafs ein spiralförmig gewundener Draht dieselbe äquivalente Länge beibehält, mögen die Windungen nur an einigen Stellen durch eine Unterlage gehalten und sonst frei seyn, oder mögen sie ganz auf einer Unterlage aufliegen und die Zwischenräume zwischen den Windungen überdiefs mit Papiermasse ganz ausgefüllt seyn. Nach diesen experimentellen Beweisen nahm ich den Fall an, man stelle einen zur Rolle *r'* ganz gleich gewundenen Draht ohne Unterlage her (er werde mit *R'* bezeichnet) und beobachte die Oscillationsdauer *t* und *T*, indem man in den constanten Theil des Schliefsungbogens erstens $33^m,5$ gestreckten Kupferdraht einschaltet (in der ersten Reihe ist die Möglichkeit zugelassen), dann zweitens *R'*. Berechne man nun *t* und *T*, so hat man nach der Kirchhoff'schen Theorie erst *a* die Constante von $33^m,5$ dann *A* die Constante von *R'* einzusetzen, nach meiner Formel erst $l = 33^m,5$, dann $L = 225^m,7$ (die äquivalente Länge von *r'*). Die Werthe von $a : A$ stellen sich wie $1 : 4,23$, die Werthe von $l : L$ wie $1 : 6,73$, somit weichen die Berechnungen von *T* nach den beiden Methoden um 16 Proc. von einander ab, wenn die Einschaltung in den kürzesten constanten Schliefsungsbogen geschehen war. Hier-

aus folgerte ich, dafs eine Vertauschung von A und L nicht zulässig sey. Vielleicht hätte ich noch hinzusetzen sollen, gäbe R' dasselbe T wie r', so läge ein Fehler in der Kirchhoff'schen Theorie, wäre dagegen T um 16 Proc. geringer als bei r', so wäre bei r' der von Kirchhoff (S. 560) erwähnte wesentliche Einflufs der Unterlage eingetreten; ich müfste aber dennoch nach meinen Voraussetzungen denselben Werth von L für R' und r' beibehalten, und zwischen beiden Berechnungsarten bliebe im T die Differenz von 16 Proc.

Offenbar aus einem Mifsverständnifs trägt Feddersen diesen Fall auf die Stromtheilung über und sucht nachzuweisen, dafs wenn im ersten Zweige R' ist, im zweiten die von mir benutzten Spiralen, sich das Verhältnifs von $a : A$ ebenfalls auf 1 : 6,73 stelle, da ich bei der Bestimmung der äquivalenten Längen meiner kleinsten Spiralen, die später als Maafs dienten, den höchstens 30′ langen Kupferdraht im zweiten Zweige irrthümlich als gestreckten Draht angenommen hätte. Hierbei findet sich die falsche Annahme, dafs bei mir die Enden dieses Kupferdrahtes nur um die Länge von r', also um etwa 8″ von einander entfernt gewesen wären. Ich hatte aber mit den Thermometern, die an den Endpunkten der Zweige, wie es Ann. Bd. 133, S. 451 angegeben ist, mindestens 4′ von einander entfernt standen, beide Zweige noch durch je 4′ Kupferdraht verbunden; es standen also die genannten Enden mindestens um 4′ aus einander. Doch ich will die Berechnung von Feddersen als richtig gelten lassen, nur mufs ich mir dann erlauben, die weitere Consequenzen zu ziehen. War der Kupferdraht im zweiten Zweige nicht gestrekt, so dafs die elektrische Constante im Verhältnifs von 6,73 : 4,23 oder von 1 : 0,63 heruntergeht, so mufs auch die von mir in Rechnung genommene natürliche Länge l in die äquivalente Länge verändert, also in demselben Verhältnifs niedriger gestellt werden, damit nach Feddersen's Annahme die Proportionalität erhalten bleibe; in Folge davon wären alle von mir gefundenen äquivalenten Längen L der Rollen im Verhältnifs

von 1 : 0,63 zu verkleinern. Damit fiele die von mir nachgewiesene Uebereinstimmung der beiden Beobachtungsreihen von *t*, ohne dafs die Differenz zwischen den Rollen *r'* und *R'* nach beiden Berechnungsmethoden beseitigt würde, und es war nur ein gar sonderbarer Zufall, dafs ich gerade auf äquivalente Längen *L* kam, welche denselben Werth von *m* in beiden Reihen zulassen. Ferner hätte ich die äquivalenten Längen der beiden kleinsten von mir angewandten Spiralen, die zur Bestimmung der anderen dienten, auch im Verhältnifs von 1 : 0,63 herabzusetzen, und es würde für Spirale (1) $L = 12',8$ (bisher 20,3) und für Spirale (2) $L = 20',2$ (bisher 32,0) anzunehmen seyn. Da nun die äquivalente Länge aussagt, dafs die beiden Spiralen durch 12',8 und 20',2 gestreckten Kupferdraht ersetzt werden können, und ebenso, wenn zwischen äquivalenten Längen und elektrischen Constanten Proportionalität statt findet, dafs die Constanten der Spiralen, welche nach Kirchhoff's Formel für schraubenförmig gewundene Drähte berechnet werden können, den Constanten von 12',8 und 20',2 geradlinigen Kupferdrahtes gleich seyn müssen, so möge Feddersen selbst die Rechnung durchführen. Beide Spiralen sind aus dem gewöhnlichen Kupferdraht schraubenförmig auf Glasröhren gewunden; der Draht zu Spirale (1) ist 20' lang, der zu Spirale (2) 25',5 (3" gehen auf die Enddrähte ab); jener bildet auf einer Länge von $17\frac{3}{4}$ Zoll 88, dieser auf $17\frac{1}{4}$ Zoll 78 Windungen. Wie jeder leicht absieht, wird das Resultat der Rechnung sehr wenig befriedigen. Auch ich kann die corrigirten äquivalenten Längen der Spiralen unmöglich als richtig anerkennen; für Spirale (1) kann *L* nicht unter 20' sinken.

Ich bin jetzt mit einer Abhandlung über den Nebenstrom beschäftigt, in deren zweiten Abtheilung, Abschnitt 1 die äquivalenten Längen wieder in Betracht kommen; ich werde dort nachweisen, wie sie berechnet werden und dafs zur vollständigen Lösung der Aufgabe nur noch die Bestimmung einer Gröfse fehlt, die aber sicher keinen Zusammenhang mit der Bestimmungsweise der elektrischen

Constante zuläfst. Da ich absehe, dafs ich körperlich behindert bis zum Abschlufs der zweiten Abtheilung noch längere Zeit gebrauchen werde, so will ich lieber den ersten Abschnitt für sich publiciren; vielleicht kann ich anderen jetzt eine klarere Einsicht in die Sache verschaffen. Ueberdiefs werden die mehrfach repetirten Reihen darthun, dafs Thermometerbeobachtungen, vorsichtig angestellt, auch bis auf 1 Proc. sichere Resultate liefern und nicht, wie Feddersen meint, nur eine mäfsige Feinheit besitzen.

XIII. *Nachtrag zu meinem Aufsatz: Ueber die Minimalablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen; von R. Most.*

In Fig. 14 Taf. II, Bd. 139 d. Ann., mufs der Lichtstrahl $A_1 B_1$ eine zu $A B_1$ in Bezug auf $E F_1$ symmetrische Lage haben, so dafs bei richtiger Zeichnung von $A_1 B_1$ dieser Strahl in $B_1 C_1$ eine negative und erst in $C_1 D_1$ eine positive Ablenkung erleidet, wenn man die nach links als die positive ansieht. Aus dem Refractionsgesetz entnimmt man durch nachfolgende geometrische Betrachtungen, dafs die Ablenkung schneller wächst als der Einfallswinkel; bezeichnet man also die Ablenkung von BC in CD mit α, so ist die von $B_1 C_1$ in $C_1 D_1$ gröfser als 3α, denn der Einfallswinkel $EG C_1 = 3 GEC$; während nun die Gesammtablenkung von AB durch $\alpha + \alpha = 2\alpha$ ausgedrückt wird, ist die von $A_1 B_1$ gröfser als $-\alpha + 3\alpha$, d. h. gröfser als 2α.

Das Verhältnifs der Incremente von Ablenkung und Einfallswinkel wird durch den Differentialquotienten nicht übersichtlich dargestellt, zumal wenn man genöthigt ist, zu dem zweiten Quotienten aufzusteigen; dagegen scheint nachfolgende Betrachtung die Beziehungen jener Gröfsen anschaulich darzulegen: Man denke sich zu zwei Punkten A und B

(Fig. 8, Taf. VII) die harmonischen C und D, so dafs $\frac{CA}{CB}=\frac{DA}{DB}=p$, d. h. gleich dem Brechungsexponenten ist, mache CD zum Durchmesser eines Kreises und schneide durch die Senkrechte in B den Kreis in E; zieht man von einem Punkte F in DE die Strahlen FA und FB, so ist FBD der Brechungswinkel zu dem Einfallswinkel FAB, also AFB die zugehörige Ablenkung, wenn man annimmt, dafs der Strahl aus dem dichteren Medium in das dünnere tritt. Läfst man nun FAB um das Increment $FAF_1=\delta$ wachsen, so wächst der Brechungswinkel um $F_1BF=\delta_1$ und die Ablenkung um $F_1-F=x$; führt man die zweiten Schnittpunkte G und G_1, H und H_1 ein und setzt, der Einfachheit halber, den Radius des Kreises der Einheit gleich, so ist bei der Kleinheit von δ

$$HH_1=\frac{BH}{BF}FF_1,\ FF_1=\frac{AF}{GF}2\delta,\ GG_1=\frac{AG}{FG}2\delta,$$

da $2\delta=FF_1-GG_1$ ist; also ergiebt sich:

$$x=\frac{HH_1+GG_1}{2}=\frac{p\,.\,BH+AG}{GF}\delta.$$

Bewegt sich nun F von D nach E, so nehmen BH und AG beständig zu, GF dagegen ab, so dafs x beständig wächst. Zieht man von dem Mittelpunkte M und den Punkten F_1, G_1, H_1 einerseits die Lothe auf GF, andererseits auf HF, so entstehen vier kleine Dreiecke, die zu zweien dem Dreieck MLF, zu zweien dem Dreick MNF ähnlich sind, woraus sich ergiebt:

$$BH_1-BH=2\delta_1.BH\frac{MN}{HF}=2p\delta.BH\frac{MN}{GF},\ \text{da}\ \delta_1=p\delta.\frac{HF}{GF}\ \text{ist},$$

$$AG_1-AG=2\delta.AG\frac{ML}{GF}\ \text{und}\ G_1F_1-GF=-2\delta.ML\frac{AF+AG}{AF-AG}.$$

Da die absoluten Werthe der drei Differenzen mit wachsendem Einfallswinkel zunehmen, so übersieht man, dafs das Increment der Ablenkung bei gleichmäfsiger Vergröfserung des Einfallswinkels nicht nur im Wachsen ist, sondern desto schneller wächst, je gröfser der Einfallswinkel bereits ist.

Mit diesen Hülfsmitteln kann man nun den symmetrischen Strahl bei einem oder bei mehreren symmetrisch aufgestellten Prismen folgendermaafsen mit aller Strenge als Minimum darlegen:

Symmetrisch zu ON (Fig. 9 Taf. VII) liegen sechs brechende Flächen Ob, $Oc \dots Og$, die der Anschaulichkeit halber als drei Glasprismen, umgeben von Luft, gedacht werden können; $AB \dots GH$ sey der symmetrische Strahl und $A_1 B_1 \dots H_1$ ein ihm unendlich naher; die Brechungswinkel im Glase bei B, $C \dots G$ sollen kurz durch B, C usw. dargestellt werden und entsprechend bei B_1, C_1 usw.; die Ablenkungen sollen durch $\beta, \gamma \dots \varphi, k$ und entsprechend durch $\beta_1, \dots k_1$ bezeichnet werden; nimmt man nun die Ablenkung nach links als die positive an, so handelt es sich darum zu zeigen, dafs $\beta_1 - \gamma_1 + \delta_1 + \varepsilon_1 - \varphi_1 + k_1 > \beta - \gamma + \delta + \varepsilon - \varphi + k > 0$ ist.

1) Da $E_1 - E = D - D_1$ und $E = D$ ist, denn $< ME_1 e - MEe = M$, so ist nach dem Obigen

$$\varepsilon_1 - \varepsilon > \delta - \delta_1 > 0$$

also $$\varepsilon_1 + \delta_1 > \varepsilon + \delta > 0$$

d. h. der Strahl $CDEF$ hat eine Minimalablenkung nach links.

2) $G_1 - F_1 = G - F = C - B = C_1 - B_1$ da $FGg - OFG = FOG$ usw.

Nun ist $F_1 > F$, denn $E_1 > E$, also $OE_1F_1 > OEF$, folglich $E_1F_1f > EFf$, also $E_1F_1f - 1R > EFf - 1R$; ebenso ist $B > B_1$ und endlich ist $F = B$, also ist nicht nur

$$k_1 - \varphi_1 > k - \varphi > 0 \quad \text{und} \quad \beta - \gamma > \beta_1 - \gamma_1 > 0$$

sondern auch

$$k_1 - \varphi_1 - (k - \varphi) > \beta - \gamma - (\beta_1 - \gamma_1) > 0$$

d. h. $$k_1 - \varphi_1 - \gamma_1 + \beta_1 > k - \varphi - \gamma + \beta > 0.$$

Nach 1) ist

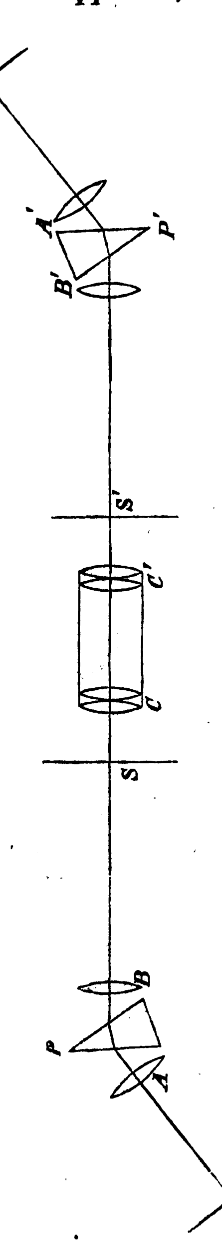
$$\varepsilon_1 + \delta_1 > \varepsilon + \delta$$

also

$$\beta_1 - \gamma_1 + \delta_1 + \varepsilon_1 - \varphi_1 + k_1 > \beta - \gamma + \delta + \varepsilon - \varphi + k > 0,$$

d. h. der Strahl $AB \dots GH$ hat eine Minimalablenkung nach links.

XIV. *Analytisch-synthetischer Mischfarben-Apparat;* von *Ed. Ketteler.*



Im Folgenden möchte ich einen Apparat beschreiben, der zwar auf höchst bekannten Principien beruht, aber recht hübsch arbeitet und zu mannigfachen Verwendungen brauchbar ist. Er erinnert an das von Helmholtz eingeschlagene (aber nur für Sonnenlicht mögliche) Verfahren zur Herstellung gemischter Farben aus homogenen, sowie an das sogenannte Spektro-Refraktometer von Dutiron[1]).

Der Apparat hat den Zweck, beliebig gefärbtes, homogenes oder mischfarbiges Licht herzustellen und zwar in der Art, dafs dasselbe zu allen chromatisch-optischen Versuchen in gleicher Weise und mit gleicher Sicherheit benutzt werden kann, wie die verschiedenen von der Natur selbst gebotenen Lichtquellen. In der That läfst sich das auf analytisch-synthetischem Wege aus weifsem Licht (Petroleumflamme) in folgender Weise erzielen.

Die weifse Lichtquelle befinde sich vor dem Spalte *L*, der um die Brennweite von einer ersten Linse *A* absteht. Die Strahlen mögen dann wei-

1) *Mondes* X, 660.

ter das Prisma P durchlaufen und mittelst der Linse B in deren Fokalebene, einem Schirme S, zu einem scharfen Spektrum ausgebreitet werden. Der Schirm S lasse mittelst irgend welcher Oeffnungen nur gewisse Theile desselben durch. Schirm S befindet sich in der sehr kurzen Fokalebene eines Linsensystems C; und dieses wiederum stehe um die doppelte Brennweite von einem identischen System C' ab. Der Effekt ist dann der, dafs die durch S hindurchgegangenen Strahlen sich in S' zu einem zweiten gleichen Spektrum vereinigen, und dafs dieselben, sofern sie nicht von irgend welchen weiteren Schirmtheilen aufgehalten sind, bei ihrem Fortgange sich zu (geometrisch) genau denselben Strahlenbündeln ausbreiten wie die, die von B ausgehend, zu den Punkten von S convergirten. Die weiteren Theile, Linsen B' und A' und Prisma P', resp. gleich B, A und P, vereinigen daher schliefslich alles Licht, welches den Apparat hat passiren können, zu einem reellen Bildchen der Spalte L, das von gleicher Gröfse mit dieser, aber beliebig gefärbt ist.

Bei meinem provisorisch zusammengestellten Apparate bestehen die Linsen nur aus Brillengläsern, und sind die Fokalweiten $LA = 7$, $BS = 9$ und $SC = 1\frac{1}{2}$ Zoll. P und P' sind die beiden Stücke eines durchsägten Prisma von $60°$. Längs der Ebene S lassen sich mittelst zweier Schlitten zwei mit beliebigen Oeffnungen versehene Platten und zwei weitere längs der Ebene S' verschieben. Der Apparat arbeitet trotz seiner Unvollkommenheiten und trotz der vielen Lichtschwächungen so scharf, dafs ich ihn gegenwärtig in gröfserer Vollendung (mit eiserner Unterlage, achromatischen Linsen usw.) anfertigen lasse.

Benutzt man das Bildchen L' gewissermaafsen als secundäre Lichtquelle und fängt es geradezu mit dem Spalte eines optischen Theodoliten auf, so ist der Apparat zu folgenden Anwendungen fähig:

1) Es lassen sich die Helmholtz'schen Versuche über die Mischung der homogenen Farben in möglichster Schärfe auch bei Lampenlicht wiederholen.

2) Sind die Oeffnungen der Schirme S, S' linear, so

erhält man bei Einschiebung eines Beugungsgitters oder eines Prismas (vor das Beobachtungsfernrohr) eine Nachbildung aller in der Natur nur möglichen Spectren, also *schwarze* Linien auf hellem Grunde oder helle auf dunklem oder mittelst passend schattirter Zeichnungen auch cannelirte Spectren. — Ganz prächtig eignet sich zu dieser Nachbildung das Wasserstofflicht der Geifsler'schen Röhren, das man mittelst dreier richtig aufgestellter Spalten erhält. Entfernt man nach Adjustirung des Spectrums Gitter oder Prisma, so sieht man den leuchtenden Spalt in dem bekannten rosenfarbigen Roth der elektrischen Röhren.

3) Für manche Interferenzversuche, z. B. bei der Beobachtung Talbot'scher Linien, deren auf irgend welche Weise bewirkte Ortsveränderung gemessen werden soll, erscheint es wünschenswerth, die Anfangsstellung derselben durch eine fixe Spektrallinie zu markiren. Der Apparat gestattet das mittelst eines in *S* ausgespannten, verschiebbaren Fadens.

4) Es erscheint möglich, die Brechungsindices einer und derselben homogenen, dunkeln Wärmefarbe für verschiedene Substanzen zu messen, etwa mittelst einer statt eines Fadenkreuzes verwendeten Thermosäule und durch Berechnung der entsprechenden Wellenlänge die Dispersionsformeln auch für das calorische Spektrum zu prüfen.

5) Läfst man durch den Apparat mittelst zweier Spalten nur äufserstes Roth und äufserstes Violett hindurchgehen und bringt auf das Tischchen des Spektrometers ein Prisma mit brechendem Winkel von wenigen Graden, so läfst sich den beiden neben einander auftretenden und durch ein absolutes Dunkel von einander getrennten, so verschieden brechbaren Spektrallinien mittelst Abänderung der Spaltdimension eine solche Breite geben, dafs dieselben sich eben berühren. Sind die Objective beider Rohre fehlerfrei achromatisch, so sieht das Auge (von dessen Chromatismus

freilich abgesehen) beide Farben in gleicher Ebene; die Berührungslinie ist scharf, und die Verschiebungen des Auges bewirken keine Aenderung in ihrem Nebeneinander. Wo nicht, so liegt das violette Bild vor oder hinter dem rothen, und eine genaue Messung wird unmöglich. — Ich bin geneigt, diese Probe des Achromatismus für eine äufserst scharfe zu halten und möchte sie daher den optischen Instituten empfehlen.

6.) Der Apparat eignet sich auch vorzüglich für demonstrative und Vorlesungszwecke, bildet er doch die synthetische Ergänzung des analytischen Spektroskopes. Insbesondere läfst sich damit die ungleiche Dispersion der verschiedenen Medien ad oculos klar machen. Enthält z. B. der Schirm *S* auf hellem oder dunklem Grunde eine geometrische oder architektonische Zeichnung, Portrait usw., so wird dieselbe mittelst des Spektroskopes natürlich wieder hervortreten. War die Zeichnung correct bei Anwendung eines Prismas von Schwefelkohlenstoff, so wird sie mittelst eines Wasserprismas verzerrt erscheinen.

In die Nothwendigkeit, einen solchen Apparat construiren zu müssen, kam ich durch üble, sub 5 erwähnte Erfahrungen. Ohne ihn scheint eben die Untersuchung der Gasspectren unmöglich. Im Uebrigen würde sich die plattdochtige Petroleumflamme, die ich mit schmaler Kante dem Spalte gegenüberstelle, wohl mit Vortheil durch glühendes Platingewebe ersetzen lassen.

Bonn, December 1870.

XV. *Ueber einen durch Hrn. Lüdtge angegebenen molekulär-statischen Satz;*
von G. van der Mensbrugghe,

Repetent an der Universität von Gent.

Zu Folge der Untersuchungen der HH. Plateau[1]) und Dupré[2]), hängt die Spannung der flüssigen Lamellen keineswegs von ihrer Dicke ab, wenn nur diese den doppelten Radius der Wirksamkeit der molekularen Anziehung übertrifft. Nun, in einem kürzlich erschienenen Artikel[3]), hat H. Lüdtge zu beweisen versucht, dafs die flüssigen Lamellen immer eine stärkere Spannung gewinnen, je nachdem sie dünner werden; der Versuch, durch welchen der Verfasser seinen Satz unterstützt, ist folgender:

Er bildet zwei ebene Lamellen von Glycerin-Flüssigkeit an den Enden eines hohlen Cylinders, und bläst hernach Luft hinein, so dafs die Lamellen convex werden; wenn deren Spannungen gleich sind, was nothwendig der Fall ist, wenn man nur *eine* Flüssigkeit braucht, so müssen die zwei Flächen denselben Druck ausüben und also dieselbe Krümmung zeigen. Im Gegentheil ist die Krümmung verschieden, wenn die Spannungen ungleich sind, d. h. wenn man zwei verschiedene Flüssigkeiten anwendet. Es ist aber auch möglich, nach der Meinung des Hrn. Lüdtge, in zwei von derselben Flüssigkeit gebildeten Lamellen verschiedene Krümmungen zu beobachten; es genügt dafür die zweite Fläche nur zu bilden, wenn die erste schon gefärbt erscheint, bläst man alsdann Luft in den Cylinder, »so werden stets« sagt der Verfasser, die beiden Calotten verschiedene Krüm-

1) *Recherches expér. et théor. sur les fig. d'équil. des liq. sans pes.*, 5. *série*, §. 31 *bis* 33, (*Mém. de l'Acad. Roy. de Belgique, t.* XXXIII, 1861). (Diese Ann. Bd. CXIV, S. 597.)

2) *Théorie mécanique de la chaleur, Paris* 1869, *Chap. IX.*

3) Ueber die Spannung flüssiger Lamellen (s. diese Annalen Bd. CXXXIX, S. 620).

mung zeigen, und zwar ist die der letztgebildeten Lamelle die gröfsere, d. h. ihre Spannung die geringere, während die dünne Lamelle geringere Krümmung, gröfsere Spannung zeigt.... Diese Versuche sind sowohl mit Glas- als Metallcylindern, sowohl mit Seifenlösung als mit Quillaya-Decoct angestellt worden, und wenn auch keine genauen Messungen zweckmäfsig erschienen, so ergab doch die Beobachtung für einen Versuch mit Seifenlösung, dafs während fünf Minuten die Spannung von 2,8 auf 2,84 gestiegen war«.

Weil diese Thatsachen mit den so scharfen, durch Hrn. Plateau über die flüssigen Lamellen gemachten, Beobachtungen in Widerspruch stehen, hat dieser Physiker mich gebeten, den Schlufssatz von Hrn. Lüdtge der Prüfung genauer Versuche zu unterwerfen; diese Prüfung scheint um so zweckmäfsiger, als weder die Dimensionen der gebrauchten Cylinder, noch ihre Stellung, noch der Grad der Convexität der geblasenen Lamellen, noch die Mittel, welche man anwendete, um die Krümmungs-Differenzen der zwei Blasen zu messen, durch den Verfasser angegeben werden; andererseits untersucht er gar nicht, ob, aufser den Spannungs-Differenzen beider Lamellen, noch andere Ursachen bestehen, welche eine Krümmungsänderung veranlassen können. So scheint es a priori, dafs der durch Hrn. Lüdtge angegebene Satz nur auf unbestimmte und ungenaue Versuche beruht; aufserdem steht dieser im Verhältnifs zu keiner angenommenen theoretischen Behauptung. Ich werde daher einige Experimente beschreiben, welchen ich so viel Schärfe als möglich zu geben versuchte.

Nachdem ich auf einem passenden Stativ einen hohlen blechernen Cylinder von 4 Centim. Durchmesser und 15 C. Länge horizontal befestigt hatte, brachte ich in Berührung mit dem Rande jeder Oeffnung eine in einem 6 Centim. weitem Drahtringe mit Glycerin-Flüssigkeit gebildete ebene Lamelle; sobald diese entfernt wurde, bekam ich zwei ebene und den Cylinder schliefsende Lamellen; durch eine zugespitzte und mit derselben Flüssigkeit benetzte Glasröhre blies ich dann mit dem Munde Luft hinein, bis die zwei gebildeten

Calotten ein wenig kleiner als Halbkugeln waren; da das innere Gas wärmer war als die Luft, wartete ich 6 oder 8 Minuten, und in der Zwischenzeit lagerte ich fortwährend Tropfen von Glycerin-Flüssigkeit an der oberen Fläche jeder Lamelle ab; weil die Tropfen sich theilweise auf der Oberfläche der Calotten verbreiteten, so konnten diese nicht dünner werden; sobald ich vermuthete, das beide Lamellen-Seiten mit gleich warmer Luft benetzt, zielte ich auf den Gipfel einer der Lamellen mit dem Fernrohre eines Kathetometers, dessen Axe horizontal und derjenigen des Cylinders parallel war. Von diesem Augenblick an liefs ich die Lamelle, auf deren Gipfel ich gezielt, allmählich an Dicke abnehmen, während ich durch die Ablagerung von aufeinander folgenden Tropfen der anderen Lamelle eine möglichst gleiche Dicke erhielt. Von beiden Calotten, deren Spannungen ich verglich, hatte also die erste eine nahezu gleiche Dicke, die zweite aber, welche dünner und dünner wurde, färbte sich bald prächtig, insbesondere an den oberen Theilen; so hatte ich durch verschiedene Versuche erkannt, dafs während der ganzen Dauer der dünneren Lamelle (von 10 bis 20 Minten [1])), das Bild des Flächengipfels in Berührung mit der vertikalen Linie des Fadennetzes blieb. Zwar habe ich bisweilen in diesem Bilde kleine Schwankungen beobachtet, sie waren aber nur von 10 bis 15 Hundertstel eines Millimeters. Es ist also gestattet daraus zu schliefsen, dafs, im Widerspruch mit dem Satze des Hrn. Lüdtge, die Spannung nahezu dieselbe in beiden Lamellen geblieben ist.

Oben habe ich gesagt, dafs ich die zwei Lamellen fast halbkugelig blies; so zwar trifft man die zweckmäfsigsten Bedingungen, um eine zufällige Spannungsänderung in der dünneren Lamelle wahrzunehmen; zum Beweise genügt es,

1) Die durch mich gebrauchte Glycerin-Flüssigkeit war schon sehr alt; dadurch hatte sie einige ihrer Eigenschaften verloren; zum Beispiel, eine Blase von 1 Decimeter Durchmesser, die auf einem Drahtringe, nach der Versuchsmethode des Hrn. Plateau, ruhte, dauerte höchstens 1 Stunde.

das Verhältnifs zwischen den unendlich kleinen Variationen des Pfeiles und denen des Halbmessers der fraglichen Calotte zu bestimmen. Nennen wir p den von beiden Calotten ausgeübten Druck, r den Halbmesser der Kugeln, zu den sie gehören, und t die gemeinschaftliche Spannung der zwei nach Voraussetzung gleich dicker Lamellen; so haben wir die Gleichung: $p = \frac{2t}{r}$. Nun wenn, in einer der Calotten, t um eine unendlich kleine Quantität wächst, können wir schreiben: $dp = 2 . \frac{r\,dt - t\,dr}{r^2}$; sobald eine Calotte in ihren Dimensionen geändert ist, wird die andere ein verschiedenes Volumen umhüllen, aber die Pressionsänderung ist dieselbe und gleich $dp = -\frac{2t\,dr'}{r^2}$; hier ist, da die Dicke ungeändert bleibt, die Spannung noch dieselbe, während r um dr' wächst. Aber es ist leicht zu beweisen, dafs $dr = dr'$. In der That, wenn $V = fr$, $V' = fr'$ die durch beide Calotten umhüllten Volumina bezeichnen, haben wir offenbar $dV = f'r\,dr$, $dV' = f'r'\,d'r'$; da aber die Summe $V + V'$ constant bleibt, und anfangs r' und r gleichkommen, so ist $dV = -dV'$, $dr = -dr'$, und folglich $dp = 2 . \frac{2dt - t\,dr}{r^2} = \frac{t\,dr}{r^2}$; woher $dr = \frac{r\,dt}{2t}$; also ist das Differential des Halbmessers dem Halbmesser selbst proportional; folglich ist es zweckmäfsig, ziemlich grofse Lamellen anzuwenden; defswegen habe ich dem Cylinder einen Durchmesser von 4 Centim. geben lassen; diese Gränze kann man schwer überschreiten, ohne die Dauer der Lamellen bedeutend zu mindern.

Um jetzt dr als eine Function des Differentials des Calottenpfeiles f auszudrücken, bezeichnen wir durch ϱ den Halbmesser des Cylinders; so bekommen wir: $2fr = \varrho^2 + f^2$, $r = \frac{\varrho^2 + f^2}{2f}$, $dr = \frac{1}{2} . \frac{f^2 - \varrho^2 df}{f^2}$. Daraus folgt dafs $\frac{f^2 - \varrho^2}{f^2} df = \frac{r\,dt}{t}$, und $df = \frac{1}{2} . \frac{f^2 + \varrho^2}{f^2 - \varrho^2} . \frac{f}{t} dt$. Den gröfsten Werth hat also df, wenn $f = \varrho$, d. h. es ist sehr nützlich, wie ich schon gesagt, den Calotten einen so wenig wie möglich von dem des Cy-

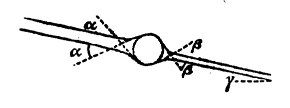
linders verschiedenen Durchmesser zu geben; dennoch darf die eine oder andere Lamelle nicht gröfser seyn als die Halbkugel, denn sonst ist das Gleichgewicht durch die kleinsten Ursachen zerstört.

In den vorhergehenden Beobachtungen habe ich die Pfeile der zwei Calotten nicht verglichen, weil diese Pfeile nicht nur durch einen Unterschied zwischen den Spannungen beider Lamellen ungleich seyn können, sondern auch, weil die Basen des Cylinders oft nicht genau kreisrund, einander gleich und parallel sind. Somit müssen alle diese Bedingungen offenbar vereinigt bestehen, damit für gleiche Spannungen beider Calotten, die auf den zwei Grundflächen ruhen, die Pfeile genau gleich seyen. Aufserdem mufs der Cylinder horizontal seyn, sonst wird der Pfeil der höheren Lamelle durch die Schwere vermindert, während derjenige der anderen Lamelle vergröfsert wird. Wahrscheinlich hat Hr. Lüdtge seinen Satz gefunden, weil seine Verfahrungsmethode nicht ganz von der einen oder der anderen dieser Ursachen unabhängig war.

1) Lüdtge hat seinen Satz noch durch das folgende Experiment zu unterstützen versucht. Wenn ein in zwei Punkten eines Drahtringes befestigter Coconfaden in eine Glycerinflüssigkeitslamelle, die diesen Ring benetzte und etwas zum Horizonte geneigt war, eingeschaltet wurde, so zeichnete dieser Faden erst eine Art von Kettenlinie, deren Gipfel unten war, dann erhob er sich nach und nach, und wurde endlich oben convex. Der Verfasser erklärt diese Steigung indem er behauptet, dafs von den zwei Theilen, in welche die Lamelle durch den Coconfaden getrennt, der obere dünner als der untere, und deshalb, seinem Satze nach, eine gröfsere Spannung hatte. Deshalb habe ich mehrmals diesen Versuch wiederholt, und fast immer hat die untere Lamelle die schönsten Farben gezeigt, vornehmlich in der Nähe der Befestigungspunkte des Fadens, während am oberen Theile, wenigstens in einer gewissen Entfernung der festen Punkte, nur Roth und Grün der letzten Ordnungen erschienen. Man sieht hieraus, dafs, wenn Hr. Lüdtge's Satz richtig

wäre, der Coconfaden anstatt zu steigen, tiefer sinken und sich mehr und mehr spannen würde. Wie aber kann man über die wirkliche Bewegung Aufschlufs geben, wenn diese durch keine Spannungsdifferenz der beiden Lamellenportionen erklärt werden darf. Meiner Ansicht nach lautet die Theorie des Phänomens wie folgt:

Der Coconfaden ist offenbar durch zwei kleine flüssige Massen benetzt, deren Oberflächen sich mit den unteren und oberen Flächen der ebenen durch den Faden getrennten Portionen verbinden. Wenn wir uns eine zum (nach Voraussetzung cylindrischen) Faden senkrechte Ebene vorstellen, so wird diese offenbar das System in verschiedene hierneben gezeichnete Linien schneiden (der Klarheit wegen hat man die Dimensionen vergröfsert); nennen wir α den Winkel, welchen die am Berührungspunkte einer der concaven Flächen und des Fadens, an dessen einer Seite gezogene Tangente mit der Ringsebene bildet, β den homologen Winkel an der anderen Seite des Fadens, γ die Neigung der Lamelle zum Horizonte, t die Spannung der Glycerinflüssigkeit und p das Gewicht der Durchschnitte des Fadens und der daran haftenden concaven flüssigen Massen; wenn wir die zwei Lamellenflächen als symmetrisch betrachten, so haben wir für die Gleichgewichtsbedingung des Systems:



$$2t\cos\alpha = 2t\cos\beta + p\sin\gamma.$$

Diese Gleichung zeigt 1°, dafs wenn $\gamma = 0$, d. h. wenn der feste Ring horizontal ist, $\alpha = \beta$, was von vornherein offenbar war; 2°, dafs wenn γ sehr klein, und aufserdem α merklich kleiner als β ist, die Composante $2t\cos\alpha$ gröfser seyn darf als die Summe der beiden anderen, und in diesem Falle findet eine Steigung des Systems statt; 3°, dafs diese Bewegung in den verschiedenen Punkten des Fadens um so leichter wird, je nachdem β gröfser wird als α; wenn $\gamma = 90°$, so wirkt die ganze Kraft p von oben nach unten, und der Faden steigt nur in den Punkten, wo α merklich kleiner ist als β. Diese drei theoretischen Folgerungen

werden durch directe Versuche bestätigt. Die vorhergehenden Experimente beweisen schon die zwei ersten; was die dritte betrifft, beobachtet man dafs, wenn die Lamelle vertikal ist, der Faden nur in den in der Nähe der Befestigungspunkte liegenden Stellen eine steigende Bewegung zeigt, die mittleren Theile aber würden den Faden nach unten ziehen, weil da p sehr grofs ist und $\beta = \alpha$.

Die vorhergehenden Thatsachen zeigen schon auffallend, dafs die gröfste Spannung den dünnsten Lamellenportionen nicht angehört; dieses kann man auch beweisen, indem man eine kleine Menge Bärlappsamen auf die Oberfläche einer geneigten und schon oben gefärbten Lamelle fallen läfst, alsdann sieht man keine steigende Bewegungen, sondern ganz unregelmäfsige Verrückungen, welche man nur einem Mangel an Gleichartigkeit der flüssigen Theile zuschreiben darf.

Um diesen Aufsatz zu endigen, werde ich noch einen anderen merkwürdigen Versuch mittheilen, der mir auch im Widerspruch mit Hrn. Lüdtge's Theorie zu stehen scheint. Nachdem ich eine Lamelle im festen Drahtringe gebildet, legte ich auf diese einen etwa 12 Centim. langen Coconfaden, dessen zwei Enden aneinander geknüpft waren, dann zerrifs ich die durch den Faden begränzte Lamelle: So bekam ich, wie ich in einer anderen Mittheilung gesagt [1]), eine genau kreisrunde Umfangslinie, die in allen Theilen der übrigen Lamelle im Gleichgewicht blieb, wenn nur der Drahtring genau horizontal war; alsdann neigte ich um 5° bis 10° die Ringsebene, und alsbald bewegte sich der Faden nach dem oberen Theil der Lamelle und behauptete das Gleichgewicht, so lange als diese eine hinreichende Dicke behielt. Wenn aber nach einigen Minuten die Lamelle dünner geworden war, und sich schon oben Farben zeigten, sank der Umrifs nach und nach, obgleich man annehmen mufs, dafs die Lamellendicke unter dem Faden gröfser war als über demselben; diese Bewegung dauerte allmählig fort, je nachdem die Verdünnung der Lamelle bedeutender wurde;

1) S. diese Annalen Bd. CXXXIII, S. 277.

nach 10 bis 15 Minuten kam der Faden mit dem unteren Ringtheile in Berührung.

Diesen Versuch kann man leicht wie folgt erklären: die flüssige Lamelle und der kreisförmige Coconfaden bilden ein System von schweren Theilen, deren die einen in Betreff der anderen beweglich sind; so kann das Gleichgewicht in jedem Augenblick nur stattfinden, wenn der Schwerpunkt des Systems so tief als möglich liegt. Während aber die Lamelle verhältnifsmäfsig noch dick ist, d. h. noch keine Farben zeigt, haben der Coconfaden und die daran haftende kleine Masse ein hinsichtlich der die Lamelle bildenden Flüssigkeit unbedeutendes Gewicht; deshalb steigt der Faden nach den höchsten Punkten der Figur, deren Schwerpunkt so weit als möglich hinunter kommt. Weil aber die Lamelle sich mehr und mehr färbt und verdünnt, erlangt alsbald der Faden ein gröfseres Gewicht als eine im Umfang gleiche Portion der Lamelle und wird so hinabgerissen.

Um diese Erklärung zu bestätigen, genügt es, eine Reihe Tropfen von Glycerinflüssigkeit am oberen Theile der Lamelle abzulegen; bald wächst deren Dicke und der Faden steigt wieder allmählig.

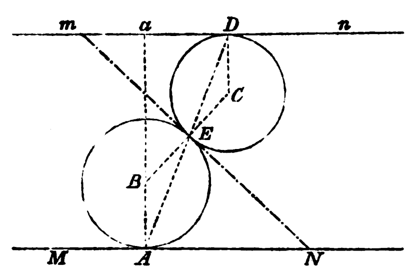
XVI. *Ein kleiner Versuch mit Schrot; von E. Reusch.*

Wenn man mit geöffneter Pincette in ein mit kleinen ziemlich gleichen Schrotkörnern gefülltes Gefäfs einfährt und die Pincette rasch schliefst, so ergiebt sich die eigenthümliche Thatsache, dafs man meistentheils ein Paar gegen einander gestemmter Schrotkörner zwischen der Pincette vorfindet. Sehr oft erfafst man zwei, sogar drei Paare und nur sehr selten ein einzelnes Korn.

Die zu diesem Versuch besonders geeignete Art von Pincetten ist die der Uhrmacher, übrigens kann jede nicht

gar zu spitzige Pincette mit ebenen und nahezu parallelen Innenflächen zum Versuch dienen. Die Schrote hatten ziemlich verschiedene Durchmesser; dieselben variirten von 1,5 bis 2,3mm. Die freie Weite der Pincette betrug gegen 8mm, war also erheblich gröfser als der doppelte Schrotdurchmesser.

Betrachtet man die eingeklemmten Schrote näher, so bemerkt man, dafs die Verbindungslinie *B C* der Mittelpunkte mit der gemeinschaftlichen Normale *Aa* der Pincettenflächen innerhalb gewisser Gränzen verschiedene Winkel macht, so wie dafs die Ebene *ABCD* rings um *Aa* in den verschiedensten Azimuthen liegen kann. Hiernach giebt es für zwei Schrotkörner sehr viele Gleichgewichtslagen, und die Wahrscheinlichkeit, beim Schliefsen der Pincette ein oder mehrere Paare in einer solchen Gleichgewichtslage zu überraschen, ist grofs.



Bei der näheren Betrachtung einer solchen Stellung wollen wir zunächst vom Gewichte der Kugeln absehen und uns blos mit den wechselseitigen Wirkungen an den Berührungspunkten *A*, *E*, *D* beschäftigen. Ohne Reibung wäre kein Gleichgewicht denkbar; denn zieht man die zu *BC* senkrechte Berührungsebene *NEm*, so kann man sich unter *MNm*, *Nmn* zwei Hohlkeile vorstellen, und wenn dann die Fläche *mn* unter einigem Druck gegen die ihr parallele und festgedachte Fläche *MN* geführt würde, so würde die Kugel *B* nach links, die Kugel *C* nach rechts hinausgleiten. In Folge der unvollkommenen Glätte entwickeln sich aber in den Berührungspunkten Widerstände gegen das Gleiten, welche für die Kugel *B* gegen *N*, für die Kugel *C* gegen *m* gerichtet sind, und diese Widerstände, verbunden mit den längs *AB*, *BC*, *DC* gerichteten Drucken, liefern daher in den Berührungspunkten wechselseitige Einwirkungen, deren Richtungen mit den Normalen in jenen Punkten gewisse

Winkel machen. Für das Gleichgewicht der Kugel *B* müssen aber diese Einwirkungen in *A* und *E* nothwendig in die Richtung *AE*, für die Kugel *C* in die Richtung *DE* fallen; weil aber die drei Punkte *A*, *E*, *D* ohnehin auf dieselbe Gerade *AD* fallen, so ist *AD* die gemeinschaftliche Richtung aller Einwirkungen. Aus der Lehre von der Reibung weifs man aber, dafs zwischen zwei sich berührenden Körpern kein Gleiten eintritt, so lange die Richtung der wechselseitigen Drucke, wie grofs sie im Uebrigen seyn mögen, mit der Normalen im Berührungspunkt einen Winkel bildet, der kleiner ist als der sogenannte *Reibungswinkel*, d. h. der Winkel, dessen trigonometrische Tangente gleich dem Reibungscoëfficienten ist. Für die drei Berührungsstellen wird man im Allgemeinen verschiedene Reibungscoëfficienten und folglich Reibungswinkel in Betracht zu ziehen haben: jede Lage der Kugeln wird aber eine Gleichgewichtslage seyn, für welche der Winkel $BAD = BEA = CDE$ kleiner ist als der kleinste Reibungswinkel. — Wäre z. B. $\frac{1}{3}$ der kleinste Reibungscoëfficient, so wäre 18° der kleinste Reibungswinkel, und die Verbindungslinie *BC* der Mittelpunkte könnte mit *Aa* alle Winkel von 0° bis 36° machen.

Wir haben das Gewicht der Kugeln nicht berücksichtigt. Erfahrungsmäfsig ist nun das Gleichgewicht der eingeklemmten Schrotkörner ein recht stabiles in allen Stellungen, welche man der Pincette im Raum geben mag, während doch eine Störung des Gleichgewichts durch das Hinzutreten weiterer Kräfte, wie die Gewichte der Kugeln, zu befürchten stände. Bedenkt man aber, dafs eine solche Gleichgewichtsstörung immer in einem kleinen Rollen der Kugeln an einander und an den Pincettenflächen bestehen müfste, und dafs diese Bewegung in der Abplattung des weichen Bleis ein erhebliches Hindernifs findet, so wird man wohl hierin den Hauptgrund für jene Stabilität suchen, aber auch zugleich einsehen, wie mit anderem Material, z. B. mit Kugeln aus Glas oder Stahl, die Verhältnisse sich etwas anders als mit den Schrotkörnern gestalten dürften.

Tübingen, 26. Dec. 1870.

XVII. *Bemerkungen zu den Untersuchungen von Andrews über die Compressibität der Kohlensäure; von D. Mendelejeff.*

Andrews hat bemerkenswerthe Versuche über die Compressibilität der Kohlensäure angestellt [1]) und gefunden, dafs bei 30,9° C. ein Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand noch deutlich wahrzunehmen ist, bei einem Druck von gegen 74 Atmosphären. Er hat gefunden, dafs bei höheren Temperaturen eine Condensation des Kohlensäuregases durch keinen Druck herbeigeführt werden kann, während bei niedrigeren Temperaturen dieselbe durch einen bestimmten Druck bewirkt wird. Die Temperatur von 30,9° C. nennt Andrews den kritischen Punkt der Kohlensäure. Indem er seine Beobachtungen mit denen von Cagniard de la Tour vergleicht, erkennt Andrews an, dafs seine Versuche nur eine Abänderung derjenigen des Letzteren sind, und schliefst daraus, dafs eine solche kritische Temperatur für alle Körper stattfinde, dafs bei höherer Temperatur der Dampf sich nicht verdichte — daher ein Gas darstelle — während bei niedrigerer Temperatur derselbe durch einen bestimmten Druck condensirt werde, daher wirklicher Dampf sey. Andrews sagt hierüber Folgendes: »Wir haben gesehen, dafs die Ueberführung der Kohlensäure aus einem vollkommenen Gase in eine vollkommene Flüssigkeit durch einen continuirlichen Procefs ausgeführt werden kann und dafs das Gas und die Flüssigkeit nur entfernte Stufen einer langen Reihe ununterbrochener physikalischer Veränderungen sind. Unter gewissen Bedingungen der Temperatur und des Druckes befindet sich in der That die Kohlensäure in einem Zustande der Unbeständigkeit, wie wir uns ausdrücken möchten, und geht plötzlich mit Entwickelung von Wärme und ohne Er-

1) *Philosophical Magazine* 1870 XXXIX, 150. Diese Ann. Ergänzungsband V, S. 64.

höhung des äufseren Druckes, in ein Volum über, welches bei einem continuirlichen Procefs nur auf einem langen weitläufigen Wege erreicht wird.«

»Bei der plötzlichen Veränderung, welche sich hier ein stellt, zeigt sich, während der Procefs verläuft, ein merklicher Unterschied in den optischen und physikalischen Eigenschaften zwischen der Kohlensäure, welche auf ein kleineres Volum zusammengefallen ist, und derjenigen, welche sich noch nicht verändert hat. Es ist daher hier keine Schwierigkeit zwischen Flüssigkeit und Gas zu unterscheiden. Aber in anderen Fällen kann man keinen Unterschied finden; und unter vielen Umständen ist es, wie ich beschrieben habe, vergeblich, sich zu bemühen, ob man die Kohlensäure gasförmig oder flüssig nennen solle. Kohlensäune von 35°,5 Temperatur wird bei einem Drucke ven 108 Atmosphären auf $\frac{1}{430}$ des Volums reducirt, das sie unter dem Druck einer Atmosphäre einnahm; aber wenn jemand fragte, ob sie sich jetzt in einem gasförmigen oder in einem flüssigen Zustande befinde, so würde ihm, glaube ich, auf diese Frage keine bestimmte Antwort zu Theil werden. Kohlensäure von 35°,5 und unter 108 Atmosphären Druck steht nahezu in der Mitte zwischen dem Gase und der Flüssigkeit; und wir haben durchaus keinen genügenden Grund, welcher uns berechtigt sie der einen Form der Materie näher zu stellen als der anderen.«

Aus den angeführten, so wie aus manchen anderen Stellen der Abhandlung von Andrews könnte leicht die Vorstellung abgeleitet werden, als ob der Uebergang eines Gases in eine Flüssigkeit bei bestimmten Temperaturen weniger deutlich und scharf wäre als unter gewöhnlichen Bedingungen. Die Unrichtigkeit einer solchen Folgerung, sowie das Fehlen deutlicher Unterschiede zwischen Gasen und Flüssigkeiten in der Abhandlung von Andrews, veranlassen mich einige Bemerkungen über diesen Gegenstand zu machen, umsomehr als ähnliche Untersuchungen von mir vor ungefähr 10 Jahren ausgeführt worden sind. In einer Abhandlung »Ueber die Cohäsion einiger Flüssigkeiten«, die

im russischen chemischen Journal von Jahre 1860 erschienen ist, habe ich Folgendes ausgesprochen: »Es ist schon lange bekannt, dafs durch Erwärmung die Höhe der Flüssigkeitssäulen in Capillarröhren verringert wird; da nun die Höhe direct von der Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen abhängt, so folgt daraus dafs letztere durch Erwärmen verringert wird. Frankenheim und seine Schüler, Brunner und Wolf, haben die Abhängigkeit der Veränderungen des Cohäsionscoëfficienten a^2 von der Temperatur für viele Flüssigkeiten bestimmt. Als allgemeine Schlufsfolgerung aus ihren Untersuchungen, sowie aus den meinigen, ergiebt sich, dafs der Cohäsionscoëfficient a^2 sich stärker verändert als das specifische Gewicht. Die Abhängigkeit zwischen den Verbindungen der Temperatur und a^2 läfst sich gröfstentheils innerhalb der Fehlergränzen durch die Gleichung $a^2 = A - Bt$ ausdrücken. So gilt für das Wasser für 8^0 bis 80^0 die Gleichung $a^2 = 15{,}33 - 0{,}0282\,t$; für den Aether (nach Brunner) die Gleichung $a^2 = 5{,}35 - 0{,}0280\,t$. Solche Formeln zeigen offenbar, dafs bei einer bestimmten Temperatur a^2 gleich 0 seyn wird. So ist aus den angeführten Formeln ersichtlich, dafs für das Wasser a^2 gleich 0 seyn wird bei 543°, für Aether bei 191°, für Alkohol bei 249°. Was wird nun bei diesen Temperaturen aus den Flüssigkeiten werden? Wenn $a^2 = 0$ ist, so wird offenbar die Höhe des Meniscus $= 0$ werden, d. h. die Oberfläche der Flüssigkeit in der Capillarröhre wird eine Ebene bilden und im Niveau seyn mit der Flüssigkeit im weiten Gefäfse. Wenn a^2 das Maafs ist für die Cohäsionskraft der flüssigen Molecüle, so mufs bei $a^2 = 0$ die Flüssigkeit zu einem Körper ohne Cohäsion, zu einem Gase werden, d. h. sie wird sich in Dampf verwandeln, ungeachtet der Kleinheit des Raums. Dieser deutliche Schlufs aus dem oben Gesagten wird vollkommen durch den Versuch bestätigt. Die Versuche von Cagniard de la Tour haben gezeigt, dafs für die obengenannten Flüssigkeiten Temperaturen existiren, bei denen dieselben vollständig in zugeschmolzenen Röhren verdampfen, deren Volum nur wenig

grösser ist als das Volum der Flüssigkeit; folglich wird, ergiebt sich hieraus, die Existenz einer Gränze, wenn die Adhäsion der Flüssigkeiten gleich 0 ist. Wolf hat im Jahre 1858 (*Ann. de Chim. et de Phys. T.* 49, *p.* 259) gezeigt, dafs bei der Temperatur, bei welcher Aether in zugeschmolzenen Röhren ganz in Dampf verwandelt wird, der Meniscus verschwindet und das Niveau des Aethers in der Capillarröhre und in der weiten Röhre gleich ist. Die Beobachtung wurde von Drion (*ibid.* 1859, *T.* 56, *p.* 221) bestätigt und erweitert. Die Temperatur dieser Umwandelung der Flüssigkeit in Gas, und diese absolute Siedetemperatur, wo $a^2 = 0$ ist, liegt für den Aether bei gegen 190°, wie sich ebenfalls aus der Formel ergiebt.«

In derselben Abhandlumg des chemischen Journals findet sich ein ausführlicher Bericht über meine Untersuchungen über die Capillarität der Flüssigkeiten, und es sind einige Data angeführt über die Veränderung dieses Coëfficienten für, von früheren Forschern, noch nicht untersuchte Flüssigkeiten. Um die Richtigkeit der früheren Beobachtungen zu controliren, sowie der Formeln, welche die Veränderung des Capillaritätscoëfficienten mit der Temperatur ausdrücken, habe ich durch directen Versuch die Temperatur der vollständigen Verdampfung für einige Flüssigkeiten bestimmt; hierbei wurde der Raum über der Flüssigkeit verändert um zu erfahren, ob die Temperatur der vollständigen Verdampfnng nicht von der Gröfse des Raumes abhängig sey, welchen der Dampf einnehmen mufs. Es ergab sich, dafs die Erscheinung nur von der Temperatur abhängt, und nicht vom Drucke. Unter den von mir untersuchten Flüssigkeiten ergab sich das kleinste a^2 für das Chlorsilicium, woraus ich schlofs, dafs die Temperatur der unbedingten Verdampfung desselben niedrig seyn würde. Nach meinen Untersuchungen ist der Cohäsionscoëfficient des Siliciumchlorids bei 20°,4 = 2,72; die Veränderung desselben für 1° C. bei gewöhnlicher Temperatur = 0,0142. Es folgt hieraus, dafs bei $t = 212°$ der Cohäsionscoëfficient gleich 0 seyn mufs. Es war natürlich schwierig aus Versuchen, die bei 40° an-

gestellt waren, wie die meinigen, auf Erscheinungen bei 200° zu schliefsen, und die Berechnung konnte daher nur annähernd seyn; doch entsprach dieselbe genügend der Beobachtung. Ich erhitzte drei zugeschmolzene Röhren mit Silicumchlorid und luftleer im Paraffinbade und fand die Temperatur der vollständigen Verdampfung des Siliciumchlorids bei 235 bis 240°.

In meiner Untersuchung »Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt« (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 119 S. 11) habe ich bei Anlafs ähnlicher Beobachtungen Folgendes ausgesprochen: Als absolute Siedetemperatur müssen wir den Punkt betrachten, bei welchem 1) die Cohäsion der Flüssigkeit a^2 gleich 0 ist, bei welchem 2) die latente Verdampfungswärme auch gleich 0 ist, und bei welchem sich 3) die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, unabhängig von Druck und Volumen. Die absolute Siedetemperatur des Aethers liegt gegen 190°, des Chlorsiliciums gegen 230°, des Chloraethyls gegen 170°; für den Alkohol mufs sie sich gegen 250° befinden, für das Wasser gegen 580°.«

Die Temperatur, welche Andrews »*the critical point*« nennt und die er nur dadurch charakterisirt, dafs bei derselben sich keine Flüssigkeit mehr bilden kann (es scheint sogar dafs Andrews meint, dafs die Bildung von Flüssigkeit alsdann nur nicht wahrnehmbar ist), zeichnet sich also noch durch andere evidente Eigenschaften aus, wie vor schon 10 Jahren nachgewiesen ist, und diese Temperatur ist »absolute Siedetemperatur« genannt worden.

Doch besteht der Zweck meiner Mittheilung nicht in dem Nachweise, dafs Andrews offenbar diese Untersuchungen nicht gekannt hat. Derselbe hat eine so vollständige Reihe neuer interessanter Beobachtungen gegeben, indem er dabei von den Gasen ausging, und nicht, wie seine Vorgänger, von den Flüssigkeiten, dafs durch seine Untersuchungen diese Frage ein neues erhöhtes Interesse erlangt hat. Es scheint mir, dafs das Studium der absoluten Siedetemperaturen einige sehr charakteristische Beziehungen

ergeben wird, zwischen denselben und der Zusammensetzung der Körper. Wenn Kopp einige Vortheile dadurch erreicht, dafs er die Volume der Körper bei ihren Siedepunkten vergleicht, so wird die Vergleichung der Volume bei Temperaturen, bei denen die Cohäsion der Flüssigkeiten nahe gleich 0 ist, noch mehr Interesse bieten. Denn bei diesen Temperaturen ist den Flüssigkeiten ein bestimmtes Gränzvolum eigen, welches, so zu sagen, von der Cohäsion, von der Aufeinanderwirkung der Molecüle unabhängig ist, und nur durch die Atome beeinflufst wird.

Ferner will ich daran erinnern, dafs diese absoluten Temperaturen nicht nur durch den directen Versuch bestimmt werden können, sondern auch durch das Studium des Einflusses der Temperatur auf die Veränderung des Cohäsionscoëfficienten (d. h. der Höhe in Capillarröhrchen), sowie auch durch das Studium der latenten Verdampfungswärme. Man hat daher die Möglichkeit zu einer viel weiteren Erkenntnifs dieser Temperaturen, als durch den directen Versuch möglich ist; und zwar wird die Bestimmung der Veränderung der capillaren Höhen den bequemsten Weg hiefür bieten.

Die Uncondensirbarkeit gewisser Gase, wie des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Wasserstoffs, hängt vielleicht nur davon ab, dafs die Versuche dazu bei höheren Temperaturen als den absoluten Siedetemperaturen angestellt worden sind; durch immer tiefere Erkältung der zu comprimirenden Gase darf man hoffen die Verflüssigung derselben zu bewerkstelligen. Um jedoch einen angenäherten Begriff über die absoluten Temperaturen dieser Gase zu erhalten, könnte man sich, wie mir scheint, durch die Untersuchung ihnen analoger Körper leiten lassen. So wird man wahrscheinlich für die Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n+2}$ eine Gesetzmäfsigkeit finden zwischen der Veränderung der absoluten Siedetemperaturen und ihrer Zusammensetzung, indem man diese Temperaturen für die flüssigen Homologen C^6H^{14}, C^7H^{16}, entweder direct bestimmt, oder aus den Cohäsionscoëfficienten ableitet. Die auf solche Weise gefundene Gesetzmäfsigkeit könnte man anderseits controliren

durch Versuche, ähnlich denjenigen von Andrews, mit den gasförmigen Gliedern dieser Reihe: C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}. Hieraus könnte man auf die absolute Siedetemperatur des Wasserstoffs schliefsen, welcher das niedrigste Glied dieser Reihe ist; denn indem man in der Formel C^nH^{2n+2} $n=0$ setzt, erhält man H^2 d. h. Wasserstoff. Sehr interessant wäre es ähnliche Versuche für die Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ anzustellen (die früheren Versuche sind zu unvollständig) und würden dieselben durch die Beobachtung über das Wasser controlirt werden, da H^2O das niedrigste Glied der Reihe $C^nH^{2n+2}O$ ist.

Endlich bezwecke ich mit meiner Mittheilung irrthümlichen Vorstellungen vorzubeugen, welche leicht aus verschiedenen Stellen der Abhandlung von Andrews abgeleitet werden können. Es liegt durchaus kein Grund vor anzunehmem, dafs es zwischen Flüssigkeit und Gas noch ein Mittleres gebe. Es genügt hierzu, einmal den Versuch von Cagniard de la Tour zu sehen, und denselben mit Aether anzustellen ist sehr leicht. Wenn man in mehreren Capillarröhrchen verschiedene Volume Aether einschmilzt und im Paraffinbade erhitzt, sieht man leicht, dafs bei gegen 190° die Verdampfung vor sich geht, unabhängig von dem Druck des entstehenden Dampfes. Man überzeugt sich leicht, dafs der flüssige und gasförmige Zustand, selbst bei derselben Dichtigkeit (wenn das Röhrchen bei der absoluten Siedetemperatur vollständig vom Aether angefüllt ist und derselbe in Dampf übergeht) sich deutlich von einander unterscheidet, nicht nur durch die Begränzung der Oberfläche, sondern auch durch verschiedene Brechbarkeit des Lichtes; und, was noch wichtiger ist, dadurch, dafs zwischen den Flüssigkeitstheilchen Cohäsion besteht, in Folge welcher sich die Flüssigkeit in Capillarröhrchen erhebt. Man kann den flüssigen Zustand im Gegensatz zum gasförmigen dadurch charakterisiren, dafs in demselben Cohäsion zwischen den Flüssigkeitstheilchen stattfindet. Sodann besitzen die Flüssigkeiten, selbst bei geringer Cohäsion, eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen den Druck. Starker Druck

bewirkt nur geringe Veränderung des Volumens der Flüssigkeit; bei unendlich grofsem Drucke mufs man immerhin annehmen, dafs die Flüssigkeit ein bestimmtes Volum einnehmen werde, welches natürlich von der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit abhängt. Für die Gase stellt man sich gewöhnlich vor, dafs ihre Volume bei wachsendem Druck sich unbegränzt comprimiren, falls sich das Gas nicht verflüssigt. Man hat daher zwei Fälle, entweder condensiren sich die Gase zu einer Flüssigkeit, oder sie comprimiren sich unbegränzt. Die Versuche Andrews zeigen aber das Gegentheil: auch wenn sich die Gase nicht verflüssigen, so comprimiren sie sich dennoch zu einem bestimmten Gränzvolum. Um sich dieses zu erklären, mufs man sich erinnern, dafs die Veränderung des Gasvolums mit dem Druck, nach den Untersuchungen von Regnault, zweierlei Art ist; die einen, wie die Kohlensäure, der Stickstoff, comprimiren sich stärker, als dem Gesetze von Mariotte entspricht, die anderen dagegen, unter denen bis jetzt nur der Wasserstoff bekannt ist, schwächer. Schon Regnault (*Relations I*, 404) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs ein jedes Gas bei einer bestimmten Temperatur dem Gesetz von Mariotte folgen werde und dafs es sich bei minderen Temperaturen ähnlich dem Stickstoff, bei höheren dagegen ähnlich dem Wasserstoff verhalten werde [1]). Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dafs alle Gase, welche höher als der absolute Siedepunkt erhitzt sind, unter hohem Drucke sich ähnlich dem Wasserstoff verhalten werden. Wenn dieses richtig ist, so werden die Gase unter diesen Bedingungen sich nicht unbegränzt comprimiren lassen, sondern ihr Volum wird sich einer bestimmten Gränze nähern, welche nicht zu überschreiten ist. Man kann annehmen, dafs diese Gränze, bei unendlichem Drucke, nahe seyn

1) Diese Gränztemperatur bei geringem Drucke fällt jedoch nicht mit der absoluten Siedetemperatur zusammen, weil bei 100° (und geringem Drucke) sich die Kohlensäure noch ähnlich dem Stickstoff ausdehnt, bei hohem Druck dagegen nicht, wie aus den Versuchen von Andrews ersichtlich.

wird der Compressionsgränze der Flüssigkeiten. Auch zu dieser Annahme führen die Versuche von Andrews über die Compression der Kohlensäure bei Temperaturen über 31° unter starkem Drucke; die Gasvolume sind alsdann nahe den Flüssigkeitsvolumen. Dieses bedeutet aber nicht dafs zwischen den Aggregatzuständen kein Unterschied wäre. Aehnliches sehen wir an den Gasen selbst, ohne Veränderung des Zustandes. Eine gegebene Menge Gas oder Dampf kann dasselbe Volum, und folglich auch dieselbe Dichtigkeit haben, und dennoch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, falls es in einem Falle sich unter den Druck *H* und der Temperatur *T*, im anderen Falle unter *h* und *t* befindet.

Man kann also zwei Gränzen der Comprimirbarkeit der Gase annehmen; bei niedrigen Temperaturen comprimiren sie sich zu einer Flüssigkeit, bei hohen Temperaturen dagegen zu einem Gränzvolum.

St. Petersburg, November 1870.

XVIII. *Ueber ein in seiner Mutterlauge unsichtbares Salz; von Hrn.* Charles Tomlinson.

(Philosoph. Mag. 1870, Nov. S. 328.)

Vor vielen Jahren erfand Sir David Brwester eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung des Brechungsvermögens solider Bruchstücke, ohne sie zu schleifen und zu poliren. Zu dem Ende wurde ein solches Bruchstück so unregelmäfsig, dafs nichts hindurch zu sehen war, in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsvermögen gethan; da dann die Strahlen beim Uebergang aus der Flüssigkeit in das Bruchstück und von diesem in jene keine Brechung erlitten, so waren Gegenstände durch das Bruchstück hin ganz deutlich zu sehen. So wurde ein Stück Kronglas von

so unregelmäfsiger Gestalt, dafs es fast opak erschien, beinahe unsichtbar, wenn es in Canadabalsam gelegt wurde, und liefs dahinter gehaltene Druckschrift deutlich lesen. Mischt man Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsvermögen miteinander, so ist es leicht ein Gemisch zu erhalten, welches gleiches Brechungsvermögen mit dem Bruchstück hat, das man zu untersuchen wünscht. Eine Mischung von Cassiaöl und Olivenöl in verschiedenen Verhältnissen kann gebraucht werden, um die Brechungsvermögen aller starren Körper von 5,077 (dem des Cassiaöls) bis zu 3,113 (dem des Olivenöls) zu untersuchen.

Es ist mir nicht bekannt, ob Personen, die sich mit dem Verkauf oder dem Schleifen von Edelsteinen beschäftigen, je von dieser werthvollen Idee Gebrauch gemacht haben. Wenn ein roher Topas oder ein anderer roher Edelstein in Canadabalsam, Sassafrasöl oder einer anderen Flüssigkeit von nahe gleichem Brechungsvermögen gelegt, und darin so herumgedreht wird, dafs das Licht fast in jeder Richtung hindurchgehen kann, so sind die kleinsten Risse und Sprünge zu entdecken. Selbst wenn das Brechungsvermögen des Steines das der Flüssigkeit übertrifft, wie es beim Diamant, Jaspis, Spinell, Rubin und einigen anderen Edelsteinen der Fall ist, kommen doch bei Eintauchung in Cassiaöl oder Antimonchlorid Sprünge und andere Unvollkommenheiten zum Vorschein, die man zuvor nicht sah oder vermuthete. Selbst bei Untersuchung in Wasser sind Sprünge sichtbarer als in Luft. Durch diese Methode können auch Edelsteine von Pasten unterschieden werden.

Ich entsinne mich nicht, dafs Chemiker einen Fall angegeben hätten, wo ein Salz dasselbe Brechungsvermögen wie die Flüssigkeit, in der es gebildet worden, besäfse und folglich unsichtbar in derselben wäre. Ein solcher Fall begegnete mir im letzten Winter, als ich die Wirkung niedriger Temperaturen auf übersättigte Lösungen, hauptsächlich von Doppelsalzen untersuchte. Sulphate von Zink und Natron wurden in atomistischen Verhältnissen mit einander gemischt und in einer kleinen Menge Wasser gelöst, die eben hinreichte, das Niederfallen des wasserfreien Salzes beim Sieden zu verhindern. Die siedende Lösung wurde in saubere Proberöhren filtrirt, die man hernach zur Abhaltung von Staubtheilchen durch Baumwollenpfropfen verschlofs. Nach dem Erkalten wurden die Röhren in eine Frostmischung von 10° F., und darauf in eine von 0° F. gestellt,

anscheinend ohne irgend einen Effect. Nun wurden die Röhren, verstopft durch die Baumwolle, bei Seite gestellt und eine Woche lang stehen gelassen. Bei nunmehriger Untersuchung wurden die Baumwollenpfropfen entfernt, allein es zeigte sich keine Krystallisation; als indefs eine der Röhren mit dem Daumen verschlossen und umgekehrt wurde, ward eine grofse Krystallmasse sichtbar, indem sie aus der Mutterlauge, jetzt nur eine gesättigte Lösung, hervorragte. In einige der Höhlungen der Krystalle war Luft eingedrungen, und als man nun die Röhren wieder aufrecht stellte, die Mutterlauge also wieder die Krystalle umhüllte, traten die mit Luft gefüllten Höhlungen in vollster Deutlichkeit auf, während die Krystalle selbst wiederum unsichtbar waren. Dieser Versuch überzeugte mich wieder von dem grofsen Werth des Brewster'schen Verfahren; ich kann einem intelligenten Steinschleifer kein besseres Mittel als dieses empfehlen, um in Edelsteinen, bevor er ihren Werth abschätzt oder sie zu schneiden und poliren beginnt, etwaige Sprünge und Höhlungen zu entdecken.

Bei Wiederholung des Versuchs mit dem Doppelsalz fand ich, dafs die Lösung bei etwa 0° F. erstarrte, aber so durchsichtig, dafs kein zufälliger Beobachter sie für starr halten würde. Eine der Röhren, die zu mehr als zwei Dritteln gefüllt war, zeigte an der Oberfläche ein Paar vereinzelte Nadeln, zum Beweise, dafs eine Krystallisation begonnen hattte. Als ein Platinspatel hineingesteckt war, erwies die Flüssigkeit sich breiig, so dafs die Röhre umgekehrt werden konnte, ohne dafs etwas ausflofs. Beim Stehenlassen der breiigen Masse wurde das Salz krystallinisch und die Mutterlauge von gleichem Brechungsvermögen sonderte sich ab.

Diefs schwefelsaure Zinkoxyd-Natron, erhalten durch Abdampfen der Lösung in einer offenen Schale, enthält nur vier Aequivalente Wasser. In einer verschlossenen Röhre einige Wochen stehen gelassen, nimmt es einen anderen Wässerungszustand an, und sowie diefs geschieht, erlangt es einen anderen Brechungsindex, verglichen mit dem der Mutterlauge, und wird sichtbar.

Namenregister

zum

Jahrgang 1870.

(Die Bände 139, 140, 141 sind durch IX, X, XI, bezeichnet.)

B.

C.

L.

M.

S.

T.

V.

W.

Z.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47

Fig. 2.

n m b C α A

Fig. 5.

h g f B e a c d A b, b

Fig. 1.

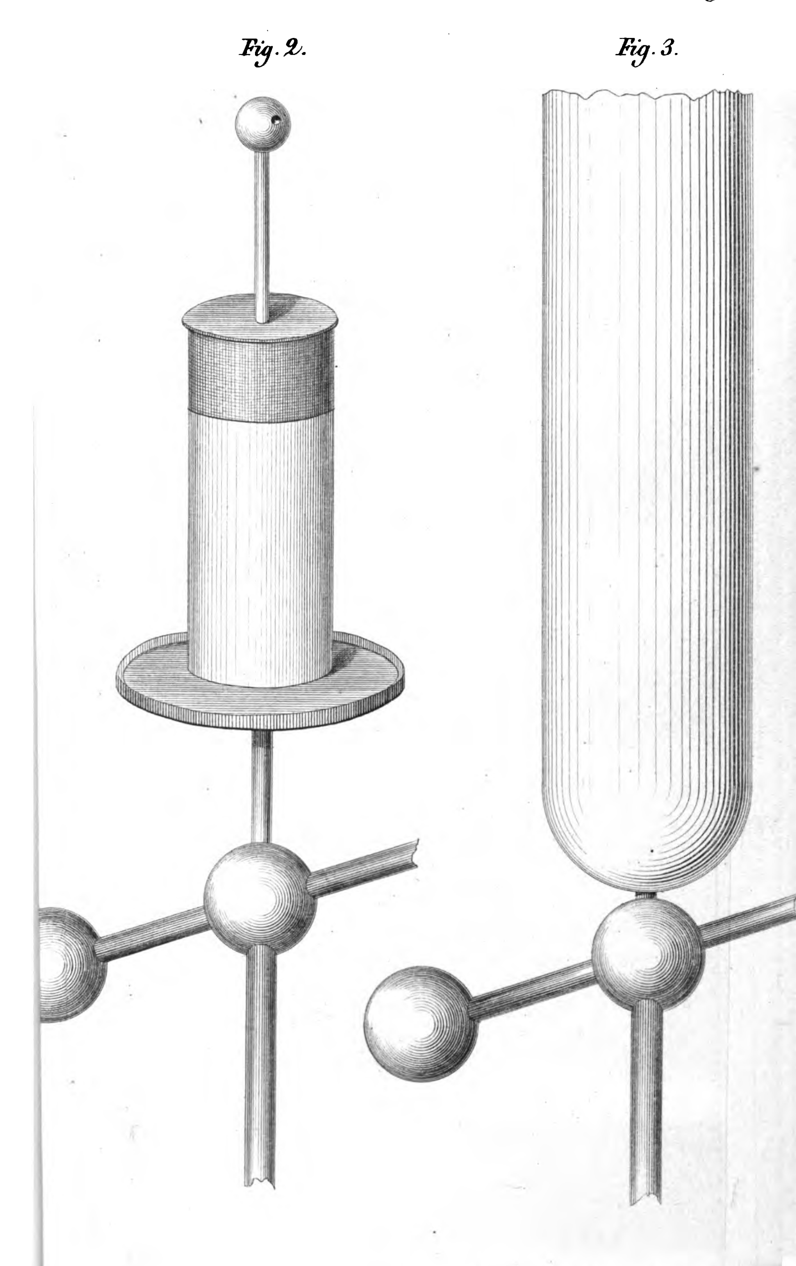
s k γ d δ λ α a c μ b β

L. Schütze

Fig. 1.

Fig. 5.

L
P
T
C'
A
C
A
B
B
G'
G
B'
L
K
A'
A'
O
E E' F' G'
E E' F' G'
E E' F' G'
E E' F' G'
E E' F' G'
F E E' F' G'
F E E' F' G'
F E E' F' G'
F E F' G'
F E F' G'
F E F' G'
F E F' G'
F E F' G'
G F E F' G'
G F E F' G'
G F E F' G'
G F E G'
G F E G'
G F E G'
G F E G'
G F E G'


Fig. 2.
Fig. 3.

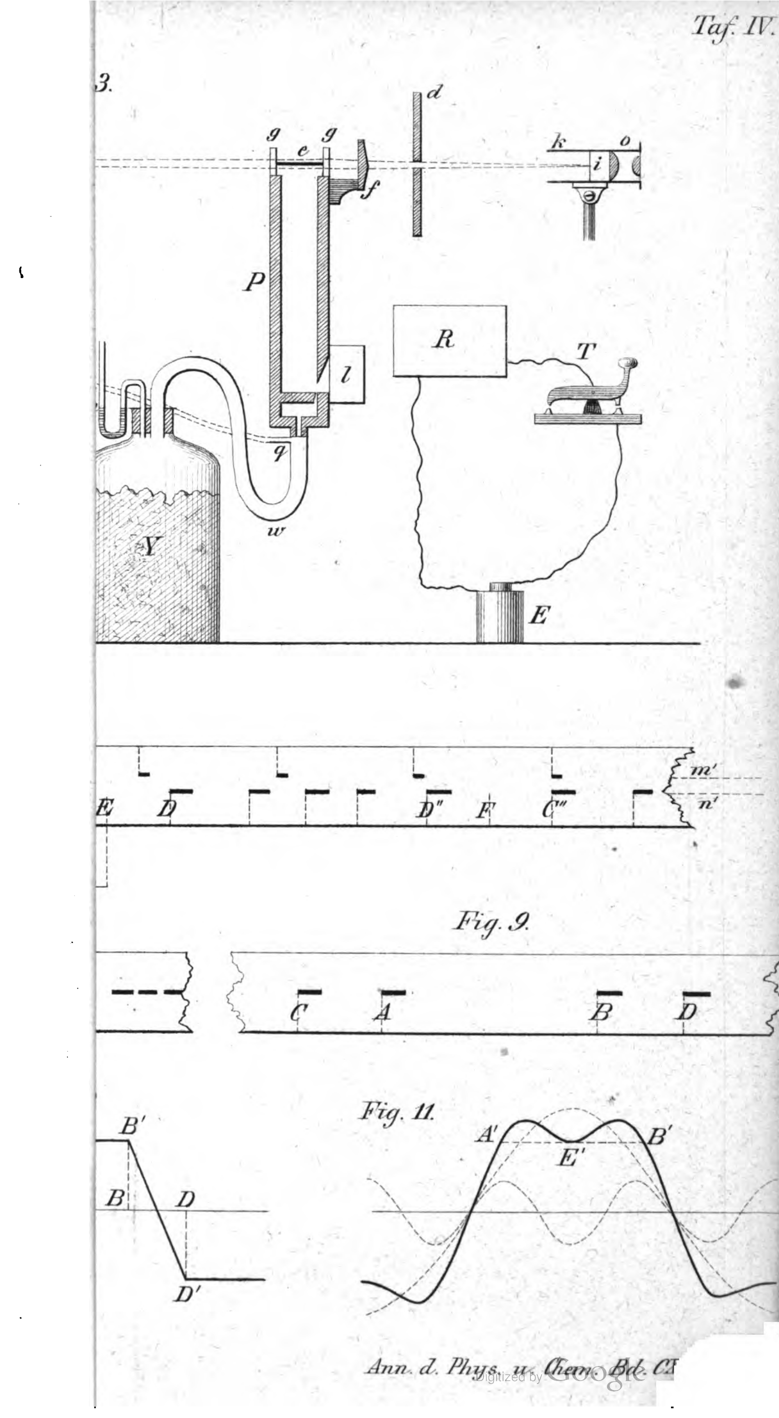


Fig. 9.

Fig. 11.



F. Zöllner del. — Lith. Anst. v. J. G. Bach Leipzig

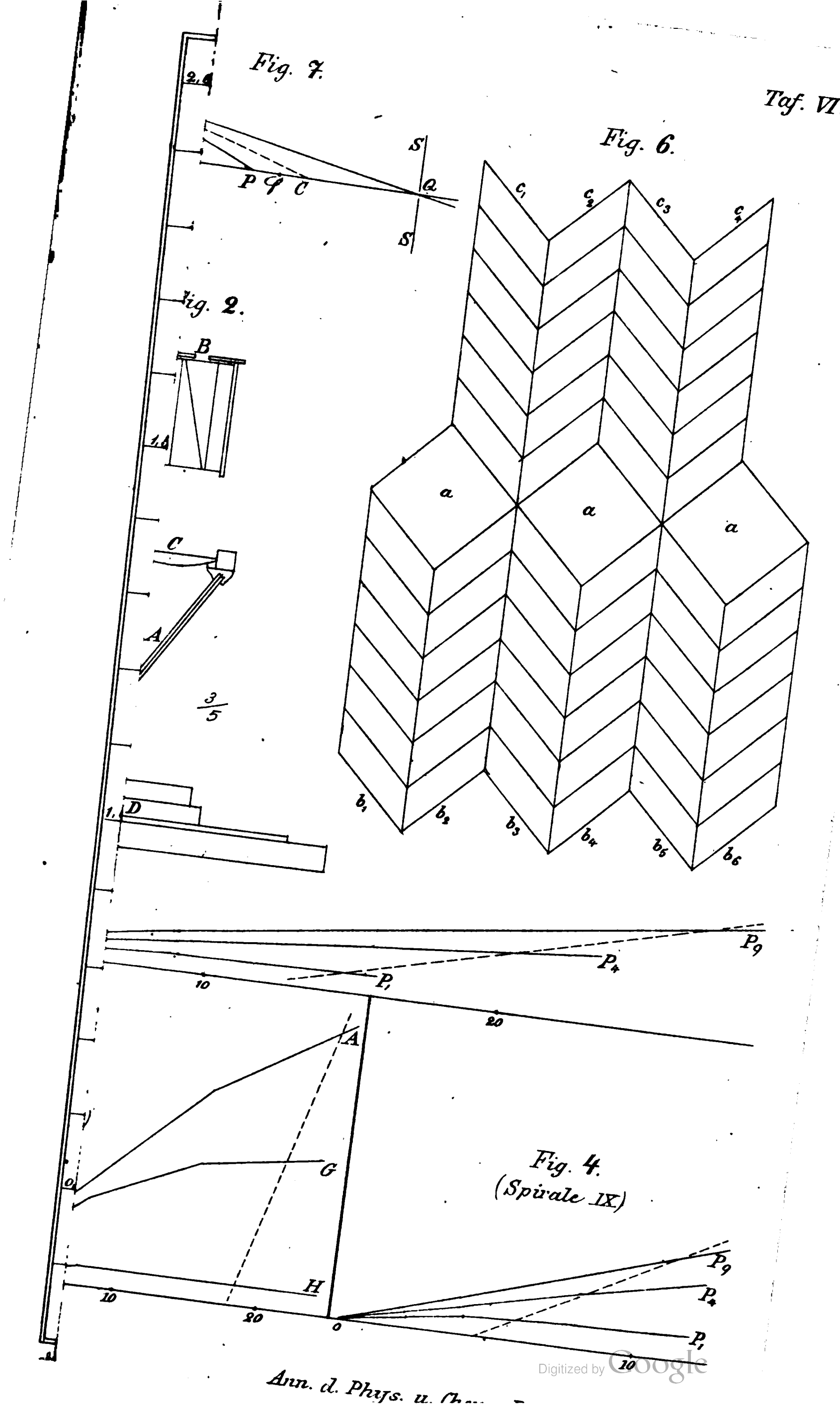
Geographische Meilen.

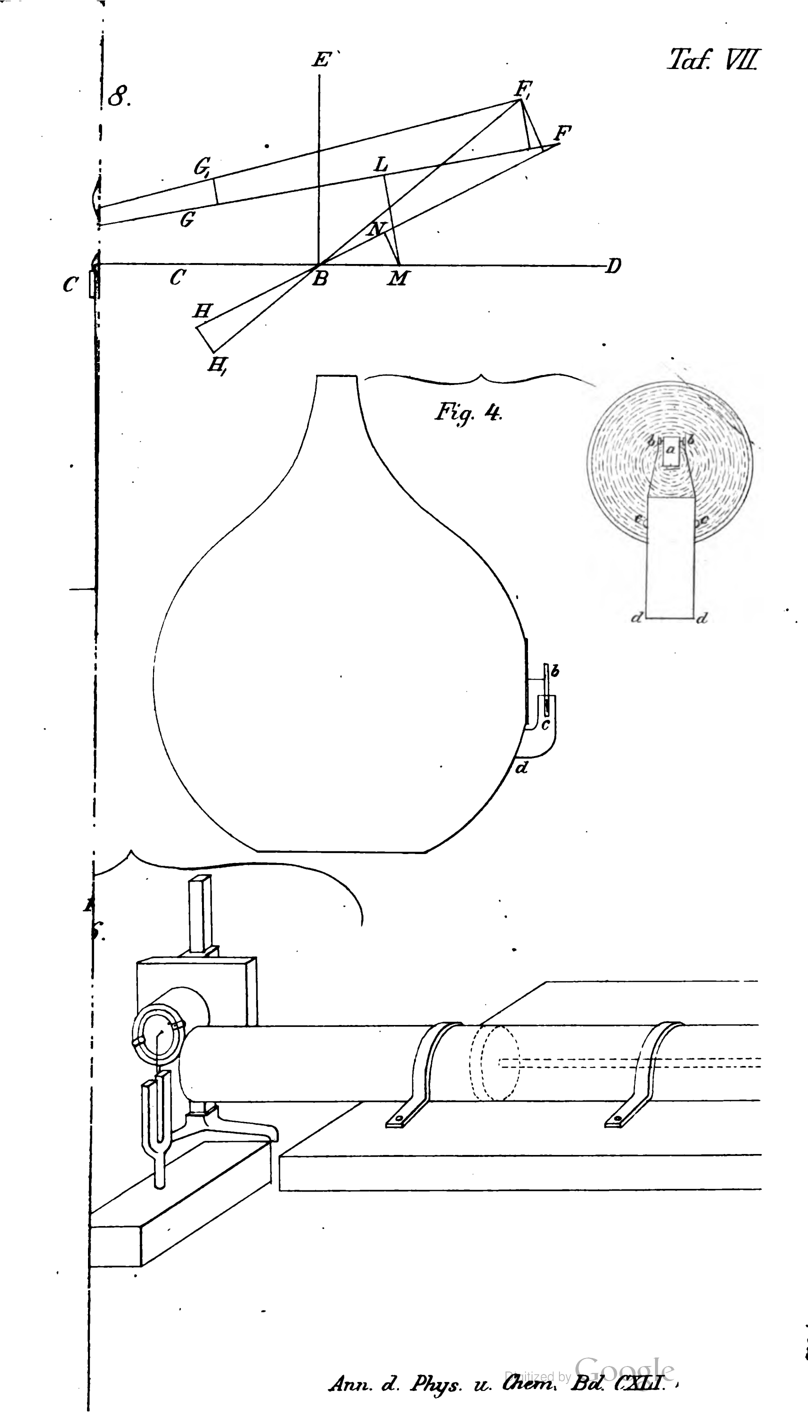
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15000

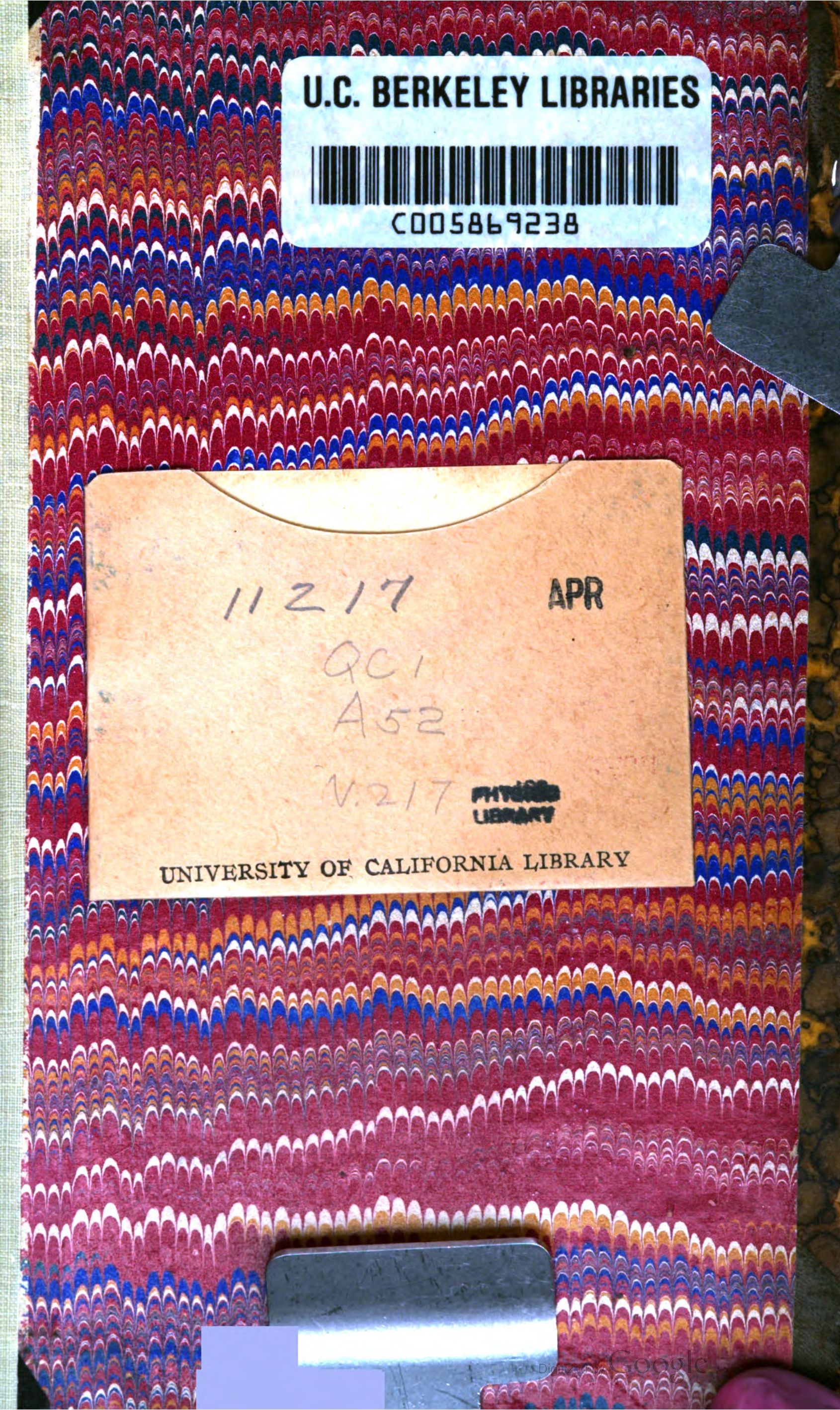
1869. August 29.

Fig. 1. Position 160°. Zeit 10^{U} 22^{M}

Fig. 2. Dieselbe Protuberanz: Zeit 11^{U} 20^{M}.


Taf. VI
Fig. 7.
S
S
P
C
Q
Fig. 6.
a
a
a
Fig. 2.
B
C
A
3/5
D
P9
P4
P1
10
20
A
G
H
Fig. 4.
(Spirale IX)
P9
P4
P1
0
10
20
10


8.
E
F,
F
G,
L
G
N
C
C
B
M
D
H
H,
Fig. 4.
a
b
b
c
c
d
d
b
c
d
6.



U.C. BERKELEY LIBRARIES
C005869238
11217
APR
QC1
A52
V.217
PHYSICS LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

